

MATSUMOTO, et al
01-28-01
T351K3
(703) 205-2053
0042-0157P
3 of 3

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 4月 3日

出願番号

Application Number:

特願2001-104710

出願人

Applicant(s):

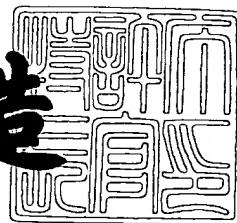
富士写真フィルム株式会社

09/964588
09/28/01
jc997 US PRO
09/28/01

2001年 5月 30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3047706

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000101641

【提出日】 平成13年 4月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035
G03C 3/00

【発明の名称】 感光材料包装体

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 松本 圭右

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 横田 耕一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 西村 亮治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 御子柴 尚

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 鎌田 光郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-299230

【出願日】 平成12年 9月29日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-299231

【出願日】 平成12年 9月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

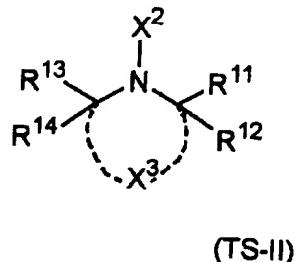
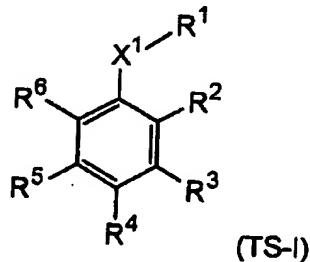
【発明の名称】 感光材料包装体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性、緑感性および青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が、熱可塑性の再生樹脂を使用するプラスチック材料部材と共に気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められており、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたものであることを特徴とする感光材料包装体。

【請求項2】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性、緑感性および青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が、熱可塑性の再生樹脂を使用するプラスチック材料部材と共に気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められており、該プラスチック材料部材が成形前に下記一般式(TS-I)および/または(TS-II)で示される化合物を追加添加した樹脂で製造されたものであることを特徴とする感光材料包装体。

【化1】



一般式(TS-I)中、R¹は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、置換もしくは無

置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基（アルキル部分がシクロアルキル、ビシクロアルキルであるものを含む）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基（シクロアルキルスルホニル基、ビシクロアルキルスルホニル基を含む）、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、置換もしくは無置換のホスフィノ基、置換もしくは無置換のホスフィノイル基、 $-Si(R^{21})(R^{22})(R^{23})$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $-X^1-$ は $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R^{24})-$ を表す。ここで、 R^{24} は R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ、水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^{24} と R^6 、 R^1 と R^{24} は互いに結合して5～7員環を形成しても良い。さらに、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 が互いに結合して、5～7員環またはスピロ環、ビシクロ環を形成しても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{24} のすべてが水素原子であることはない。

一般式（TS-II）中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立に、水素原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）を表し、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し5～7員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルコキシ基（シクロアルキルオキシ基、ビシクロアルキルオキシ基を含む）、アルケニルオキシ基（シクロアルケニルオキシ基、ビシクロアルケニルオキシ基を含む）、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基（アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む）、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基（アルキル部分が、シクロアルキル及び

ビシクロアルキルであるものを含む)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基(アルケニル部分がシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基(アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基(アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基を表す。 X^3 は5~7員環を形成するに必要な非金属原子群を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光材料包装体に関するものであり、特に熱可塑性樹脂でできたプラスチック材料部材などを再溶融して再生樹脂となし、高アスペクト比乳剤を有するカラー写真感光材料が、リサイクルした再生樹脂を用いた前記プラスチック材料部材と共に通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体に関する。

【0002】

【従来の技術】

再生樹脂はプラスチック材料部材として、例えばレンズ付き包装ユニットのボディー、35ミリパトローネのスプールや巻芯などに使用され、また感光材料と共に収容されるもの以外に、写真フィルムケース等の収納材料にも使用される。その利便性のため広く普及してきたカラーネガ写真感光材料を内蔵する露光機能を付与した感光材料包装ユニット(いわゆる、レンズ付きフィルム)を例に説明する。

【0003】

一般にレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジは、ポリスチレン樹脂

(以下P S樹脂)にブタジエンゴムを重合し、耐衝撃性を付与したハイインパクトP S樹脂でなり、遮光のためカーボンブラックや成型性向上などのために種々の添加剤が含まれた樹脂を成型して造られている。上述のレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジは、写真フィルムを内臓していることから不純物や樹脂成分から発生するガスによりかぶりや感度異常がないように注意した樹脂が使用されている。

【0004】

レンズ付き感光材料包装ユニットは撮影後現像所に送られ、ここで撮影済みのフィルムを取り出し、フィルムの現像、印画紙への焼き付けが行われる。フィルムが取り除かれた包装ユニットは環境保全、省資源の点から回収し、分解・分別・破碎・溶融などの工程を経て再生樹脂とし、再びレンズ付き感光材料包装ユニットのカートリッジなどの成型材料として使用される。

【0005】

再生樹脂は、市場回収製品より再生することから、特開平5-165154に記載されたように写真フィルムに対する有害物質を含む懸念や、熱履歴が増えたことによる樹脂の熱分解による写真有害物質の発生量増加の懸念から、フィルムと接触する部分への使用を制限していた。

【0006】

熱可塑性樹脂が写真感光材料に悪影響を与える有害物質は、特開平6-130565や特開平6-67356に記載されているように、樹脂の熱分解によるアルデヒド、ケトン、遊離イオウ、シアン化合物などがガス化し、フィルム表面に吸着しフィルムのハロゲン化銀を変質させ写真性の変化を生じさせるためと思われる。

【0007】

このような樹脂からの有害物質の発生はカーボンブラックや各種添加剤、ゴム成分、さらに再生樹脂の場合は市場で付着する不純物も起因していると思われる。

実際に、再生樹脂とバージン樹脂の同じ成型品で、高感度感材、多く銀量を使用している感材でカブリ試験を行うと、バージン樹脂使用の場合悪影響が出なか

ったものが、再生樹脂の場合使用できないほど悪影響が出ることが判明した。

【0008】

写真フィルムに有害なガスは、酸化防止剤の存在下で押出する時や成型時の熱履歴回数が多いほど不純物が蒸発し、バージン樹脂より少なくなることが特開平6-130565に記載されている。再生樹脂は熱履歴が多く、酸化防止剤が減少し、ゴム成分を含むP S樹脂から新たに写真性有害ガスが発生するためと思われる。また、特開平6-67356にも酸化防止剤などの添加で有害物質を抑制するとの記載があるが、再生樹脂の場合、前述のように成分が減少し、バージン樹脂時の効果が減じられる。

【0009】

一方、レンズ付き感光材料包装ユニットの画質向上のため、感光材料の高感度化が求められてきた。これまで高感度を達成するために様々な改良研究が行われてきたが平板状乳剤の使用については平板状ハロゲン化銀粒子関して、すでに米国特許第4,433,048号にその製法および使用技術が開示されており、平板状粒子の形状が、感度／粒状性の関係の改良、平板状粒子の特異的な光学特性によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上等の利点を有することが知られている。特開平5-341459号には、ISO感度320以上の感光材料で、支持体より最も離れた乳剤層にアスペクト比5以上で、かつ転位線を有する平板状粒子を用いることにより、高感度で粒状および鮮銳性が良く、圧力耐性に優れるという技術が開示されている。

【0010】

しかしながら高感度・高画質化の目的で高感度層にアスペクト比8以上の平板状ハロゲン化銀粒子を用いた場合の感材のかぶり、特に経時保存によりかぶりが上昇するという問題が顕在化し、その改良は重要な課題となっていた。

さらに、前述の再生樹脂を用いたレンズ付き感光材料包装ユニットにおける有害物質による写真性の劣化は高感度感材ほど影響を受けやすく、高感度感材を使用する包装ユニットの場合は特に再生樹脂の使用が制限されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、再生樹脂のプラスチック材料部材への利用用途を拡大するため、再生樹脂での有害物質、特にガス化した有害物質を吸着または発生を抑制する物質を使用し、写真感光材料、特に、高感度フィルムの写真感光材料、使用銀量が多い感光材料や感材膜厚が大きい感光材料に悪影響を与えないを與えない成型品を用いた感光材料包装体を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は下記の手段により解決される。

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性、緑感性および青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が、熱可塑性の再生樹脂を使用するプラスチック材料部材と共に気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められており、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されることを特徴とする感光材料包装体。

【0013】

(2) 前記の平板状ハロゲン化銀粒子が、1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする(1)に記載の感光材料包装体。

【0014】

(3) 前記の平板状ハロゲン化銀粒子の双晶面間隔が0.020μm以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の感光材料包装体。

【0015】

(4) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料がISO感度640以上であることを特徴とする(1)ないし(3)のいずれか1項に記載の感光材料包装体

(5) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が6~10g/m²であることを特徴とする(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の感光材料包装体

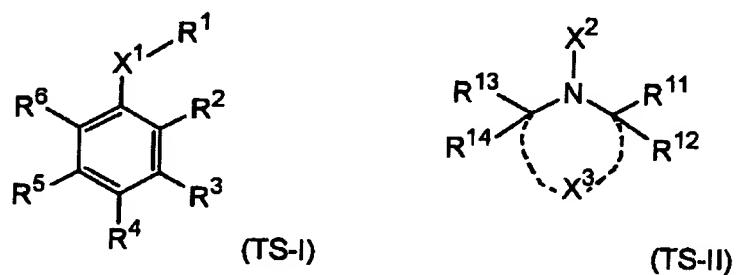
(6) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層

側の全親水性コロイド層の総和が $22 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする (1) ないし (5) のいずれか 1 項に記載の感光材料包装体

(7) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性、緑感性および青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が、熱可塑性の再生樹脂を使用するプラスチック材料部材と共に気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該感光性乳剤層の少なくとも1層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められており、該プラスチック材料部材が成形前に下記一般式(TS-I)および/または(TS-II)で示される化合物を追加添加した樹脂で製造されたことを特徴とする感光材料包装体。

[0016]

【化2】



【0017】

一般式 (TS-I) 中、R¹は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、置換もしくは無置換のアルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基（アルキル部分がシクロアルキル、ビシクロアルキルであるものを含む）、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基（シクロアルキルスルホニル基、ビシクロアルキルスルホニル基を含む）、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、置換もしくは無置換のホスフィノ基、置換もしくは無置換のホスフィノイル基、-Si (R²¹)(R²²)(R²³)を表す。ここで、R²¹、

R^{22} 、 R^{23} は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $-X^1-$ は $-O-$ 、 $-S-$ または $-N(R^{24})-$ を表す。ここで、 R^{24} は R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ、水素原子または置換基を表す。 R^1 と R^2 、 R^{24} と R^6 、 R^1 と R^{24} は互いに結合して5～7員環を形成しても良い。さらに、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 が互いに結合して、5～7員環またはスピロ環、ビシクロ環を形成しても良い。但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{24} のすべてが水素原子であることはない。

【0018】

一般式 (TS-II) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は各々独立に、水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む) を表し、 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し5～7員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルコキシ基 (シクロアルキルオキシ基、ビシクロアルキルオキシ基を含む)、アルケニルオキシ基 (シクロアルケニルオキシ基、ビシクロアルケニルオキシ基を含む)、アルキル及びアルケニルオキシカルボニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基 (アルキル部分が、シクロアルキル及びビシクロアルキルであるものを含む)、アルケニルオキシカルボニルオキシ基 (アルケニル部分がシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル及びアルケニルスルホニル基 (アルキル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールスルホニル基、アルキル及びアルケニルスルフィニル基 (アル

キル部分及びアルケニル部分が、それぞれシクロアルキル及びビシクロアルキルであるもの、並びにシクロアルケニル及びビシクロアルケニルであるものを含む)、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基を表す。X³は5~7員環を形成するに必要な非金属原子群を表す。

【0019】

(8) 前記の平板状ハロゲン化銀粒子が、1粒子あたり10本以上の転位線を有することを特徴とする(7)に記載の感光材料包装体。

【0020】

(9) 前記の平板状ハロゲン化銀粒子の双晶面間隔が0.020μm以下であることを特徴とする(7)または(8)に記載の感光材料包装体。

【0021】

(10) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料がISO感度640以上であることを特徴とする(7)ないし(9)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0022】

(11) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の銀の含有量が6~10g/m²であることを特徴とする(7)ないし(10)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0023】

(12) 前記のハロゲン化銀カラー写真感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の全親水性コロイド層の総和が22μm以上であることを特徴とする(7)ないし(11)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0024】

(13) 前記のプラスチック材料部材が成形前に請求項4に記載の一般式(TS-I)および/または(TS-II)で表される化合物を追加添加された樹脂で製造されたものであることを特徴とする(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0025】

(14) 前記のプラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたものであることを特徴とする(7)ないし(12)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0026】

(15) 前記の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質が、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が2mg/g以上のカーボンブラックであることを特徴とする(1)ないし(6)および(14)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0027】

(16) 前記の一般式(TS-I)および/または(TS-II)で表される化合物の分子量が300以上であることを特徴とする(7)ないし(15)のいずれか1項に記載の感光材料包装体。

【0028】

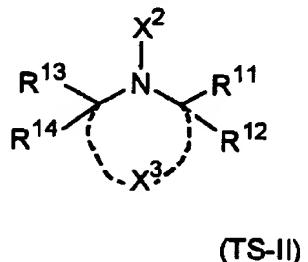
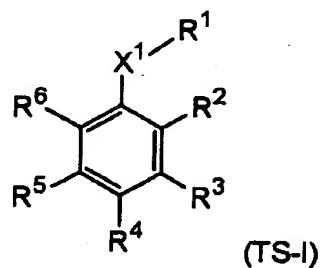
【発明の実施の形態】

以下本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の一般式(TS-I)で表される化合物および(TS-II)で表される化合物について詳細に説明する。

【0029】

【化3】



【0030】

式(TS-I)中、R¹は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)(好ましくは炭素数1から30、例えば、メチル、エチル、n-ブチル、シクロヘキシル、ビシクロ[1,2,2]

] ヘプタン-2-イル)、置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)(好ましくは炭素数3から30、例えば、アリル、ゲラニル、2-シクロヘキセン-1-イル)、置換もしくは無置換のアリール基(好ましくは炭素数6から30、例えば、フェニル、p-トリル)、置換もしくは無置換の複素環基(好ましくは、5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環から一個の水素原子を取り除いた基、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環から一個の水素原子を取り除いた基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル)、置換もしくは無置換のアシル基(好ましくは炭素数1から30、例えばホルミル、アセチル、ピバロイル)、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2から30、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)、置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7から30、例えば、フェノキシカルボニル)、置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基(シクロアルキルスルホニル基、ビシクロアルキルスルホニル基を含む)(好ましくは炭素数1から30、例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル、シクロヘキシルスルホニル)、置換もしくは無置換のアリールスルホニル基(好ましくは炭素数6から30、例えばトルエンスルホニル、ベンゼンスルホニル)、置換もしくは無置換のホスフィノ基(好ましくは炭素数0から30、例えばジフェニルホスフィノ)、置換もしくは無置換のホスフィノイル基(好ましくは炭素数0から30、例えばジフェニルホスフィノイル)、-Si(R²¹)(R²²)(R²³)を表す。ここで、R²¹、R²²、R²³は各々独立に、置換もしくは無置換のアルキル基(好ましくは炭素数1から30、例えばメチル)、置換もしくは無置換のアリール基(好ましくは炭素数6から30、例えばフェニル)、置換もしくは無置換のアルコキシ基(好ましくは炭素数1から30、例えばメトキシ)、置換もしくは無置換のアルケニルオキシ基(好ましくは炭素数3から30、例えばゲラニルオキシ)、置換もしくは無置換のアリールオキシ基(好ましくは炭素数6から30、例えばフェノキシ)を表す。

【0031】

R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル

基（シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及び複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0032】

更に詳しくは、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔

直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル）を包含するものである。）、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベニゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ）、複素環オキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換の複素環オキシ基、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ）

、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブロキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)。

t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N、N-ジメチルスルファモイルアミノ、N-n-オクチルスルファモイルアミノ)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基(ベンゼンのような芳香族環が縮合していくてもよい)、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル

基、6から30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合している複素環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル）、アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N, N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-（メチルスルホニル）カルバモイル）、アリール及び複素環アゾ基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ）、イミド基（好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ホスフィノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）、ホスフィニル基（好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）、ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2から30

の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)を表わす。

【0033】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0034】

一般式(TS-I)の構造は、R¹が、水素原子、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、炭素数3から30の置換もしくは無置換のアルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、炭素数6から30置換もしくは無置換のアリール基であるものが好ましい。

【0035】

-X¹-は好ましくは、-O-、または-N(R²⁴)-である。このとき、R²⁴は好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基である。

【0036】

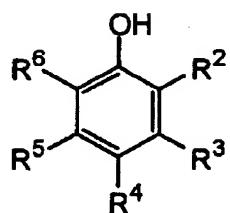
R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は好ましくは、互いに同一でも異なっても良く、それぞれ、水素原子または炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアシルアミノ基、ハロゲン原子である。R⁴は、好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキル基である。更に好ましくは、置換基を含めた総炭素数が4以上のアルキル基である。

【0037】

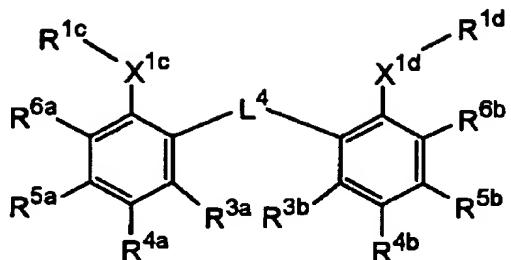
式 (TS-I) の構造の化合物の中で、好ましものは、以下の式 (TS-I- α) と式 (TS-I- β) である。

【0038】

【化4】



(TS-I- α)



(TS-I- β)

【0039】

式 (TS-I- α) 中、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立に、一般式 (TS-I) のR²、R³、R⁴、R⁵、R⁶と同義である。

【0040】

式 (TS-I- β) 中、R^{3a}、R^{3b}、R^{4a}、R^{4b}、R^{5a}、R^{5b}、R^{6a}、R^{6b}は、各々独立に、一般式 (TS-I) のR3、R⁴、R5、R6と同義である。X^{1c}、X^{1d}は、各々独立に、一般式 (TS-I) のX¹と同義である。R^{1c}、R^{1d}は、各々独立に、一般式 (TS-I) のR¹と同義である。L⁴は、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキレン基である。

【0041】

式 (TS-I- α) の構造の化合物は、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶が、各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルコキシ基、炭素数1から20のアシリルアミノ基であるものが好ましい。その中でも、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は各々独立に、水素原子もしくは、炭素数1から8の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。

【0042】

その中でも、式 (TS-I- α) の構造は、R⁶は炭素数3から8の無置換の

第3級アルキル基であり、 R^5 は水素原子であり、 R^4 は炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキル基であり、 R^2 、 R^3 は、どちらかが水素原子で、他のどちらかが炭素数1から8のアルキル基であるものが好ましい。

【0043】

式($TS-I-\beta$)の構造の化合物は、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} が各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1から20のアシルアミノ基であるものが好ましい。 X^{1c} 、 X^{1d} は、各々独立に、-O-であり、 R^{1c} 、 R^{1d} は、各々独立に、水素原子、炭素数1から20の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数2から20のアシルアミノ基、炭素数3から20の置換もしくは無置換のアルケニル基であるものが好ましい。 L^4 は、炭素数1から20の無置換アルキレン基が好ましい。

【0044】

R^{1c} 、 R^{1d} は、ともに水素原子がより好ましい。 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} はともに水素原子がより好ましい。 L^4 は、炭素数1から8の無置換アルキレン基がより好ましい。

【0045】

式($TS-I-\beta$)の構造の化合物のさらに好ましい構造は、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} は各々独立に炭素数1から8の無置換アルキル基であり、 R^{1c} 、 R^{1d} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、 R^{5b} が全て水素原子であり、 X^{1c} 、 X^{1d} は共に-O-であり、 L^4 が炭素数1から8の無置換アルキレン基の構造である。

【0046】

一般式($TS-II$)の構造の化合物は、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が炭素数1から10の無置換アルキル基、炭素数2から10のアルケニル基であるものが好ましい。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、全て等しく、炭素数1から3の無置換アルキル基であるものが更に好ましい。更には、全てメチル基のものが好ましい。 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は結合し、5～7員環を形成しても良い。 X^2 は水素原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)基、アルコキシ基(シクロ

アルキルオキシ基と含む)、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシ基またはオキシラジカル基が好ましい。その中でも、炭素数1から20の無置換アルコキシ基(シクロアルキル基を含む)、オキシラジカル基が好ましい。 X^3 は6員の含窒素炭素環(窒素原子は1~3個が好ましく、更に好ましくは1個である)を形成するに必要な原子団が好ましい。 X^3 が窒素原子とともに形成する環は、置換基を有するものが好ましく、この置換基の位置は、一般式(TS-II)の X^2 が結合する窒素原子に対してパラ位が好ましい。

【0047】

一般式(TS-II)の好ましいものは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が全てメチル基で、 X^2 が炭素数1から20の無置換アルコキシ基(シクロアルキル基を含む)、オキシラジカル基であり、 X^3 が含窒素6員炭素環を形成する原子団のものである。

【0048】

一般式(TS-I)、(TS-II)で表される化合物の中でも、好ましいものは、式(TS-I)のものである。その中でも、式(TS-I- α)で表されるものである。

【0049】

一般式(TS-I)、(TS-II)で表される化合物の分子量は、150以上が好ましく、200以上が更に好ましく、250以上が更に好ましい。300以上が最も好ましい。

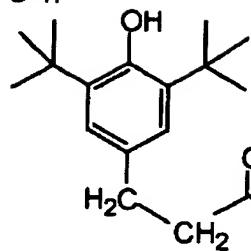
【0050】

以下に、一般式(TS-I)、(TS-II)で表される防止剤の化合物例を挙げる。本発明は、下記具体例に限定されない。

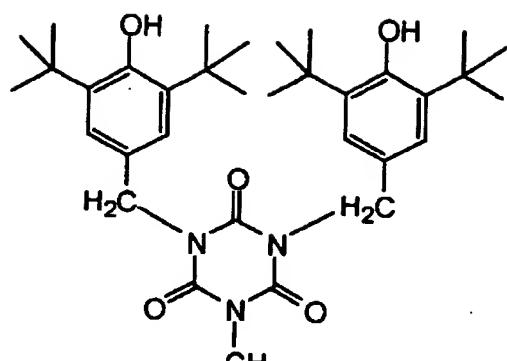
【0051】

【化5】

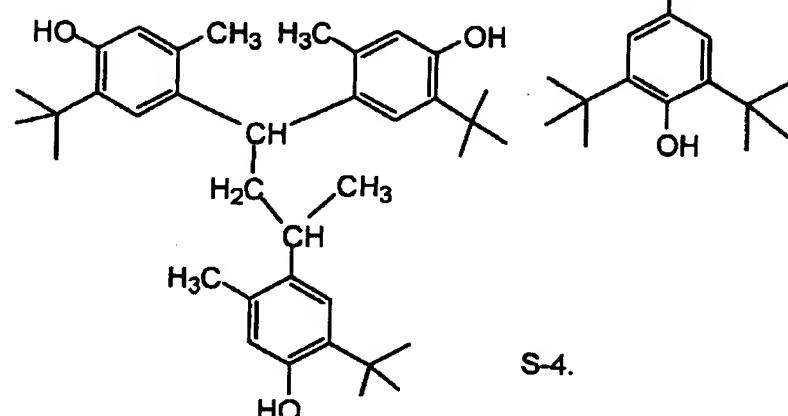
S-1.



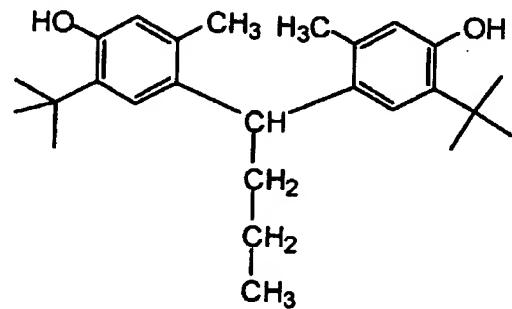
S-2.



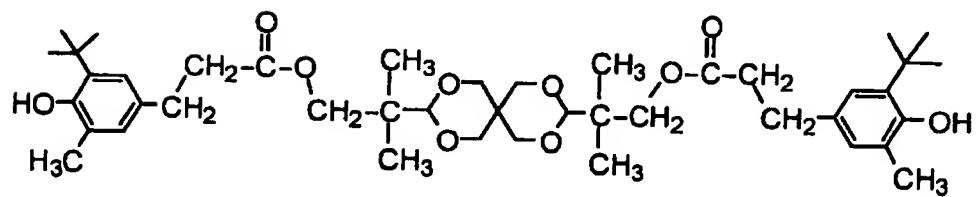
S-3.



S-4.



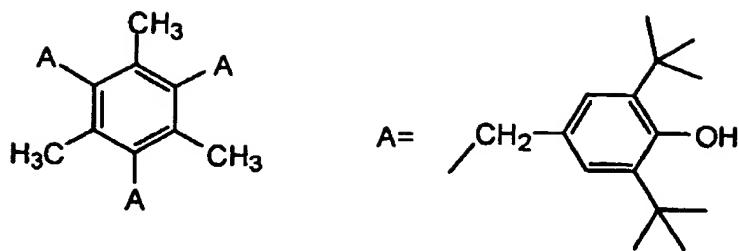
S-5.



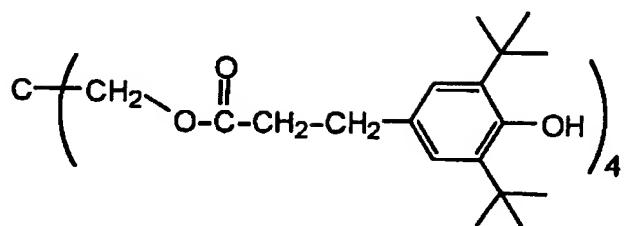
【0052】

【化6】

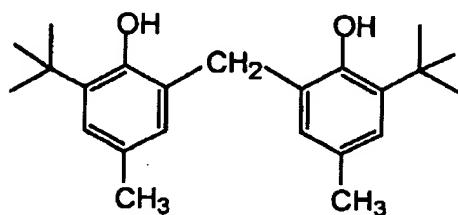
S-6.



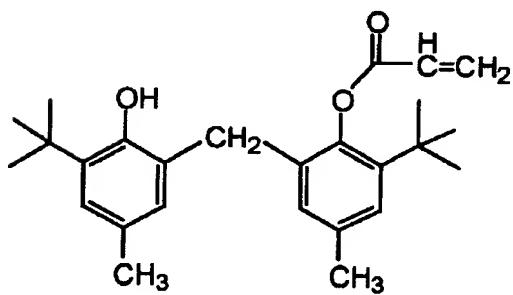
S-7.



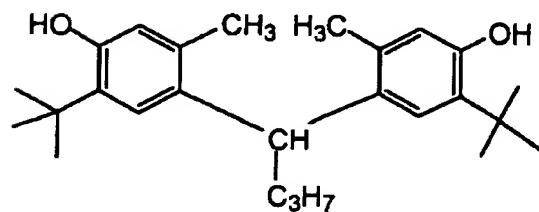
S-8.



S-9.



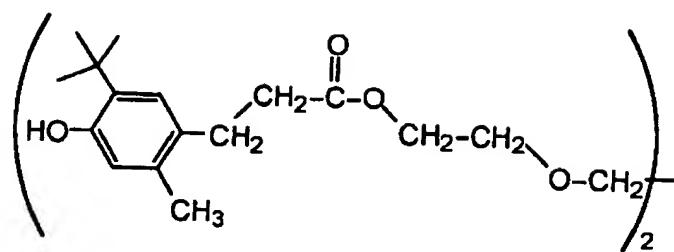
S-10.



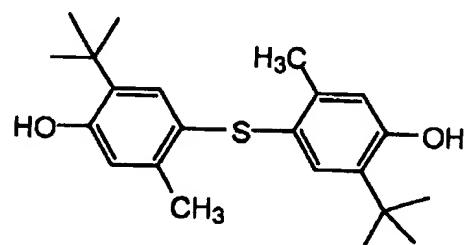
【0053】

【化7】

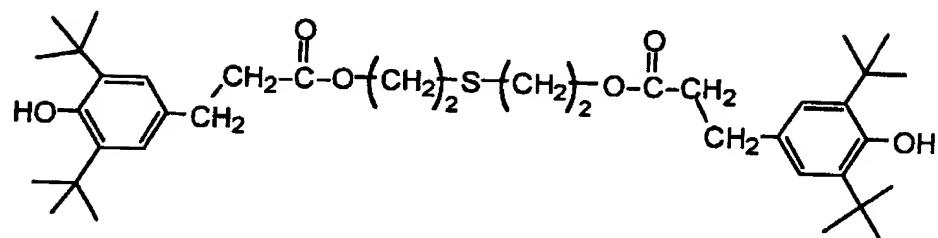
S-11.



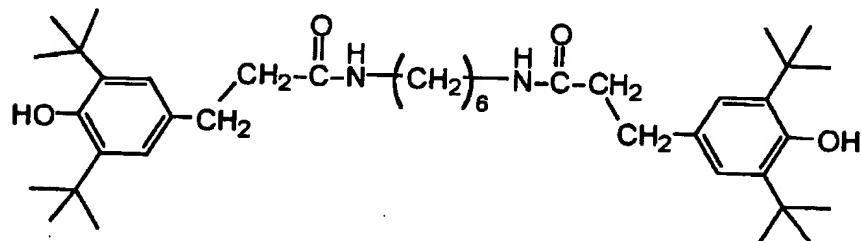
S-12.



S-13.



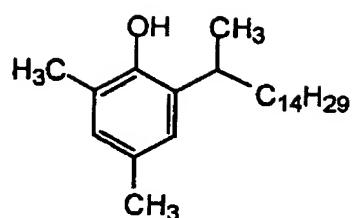
S-14.



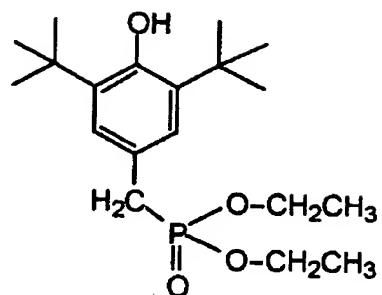
【0054】

【化8】

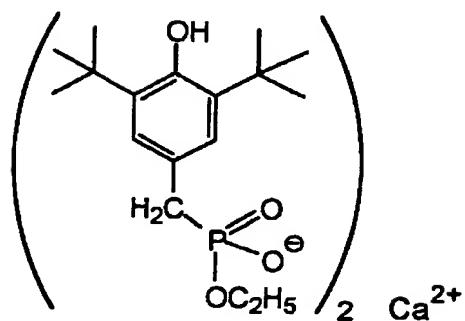
S-15.



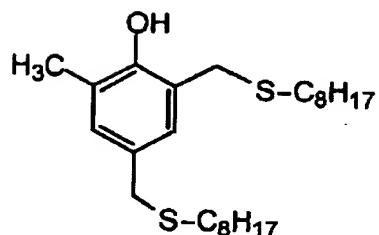
S-16.



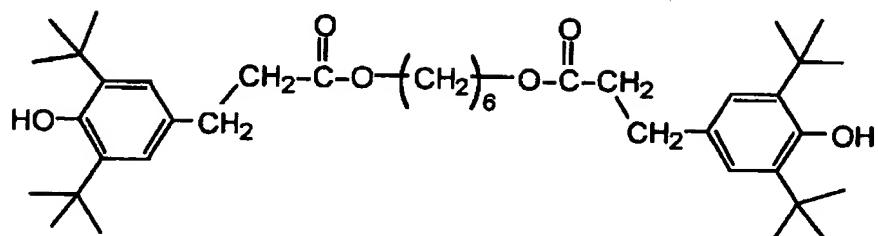
S-17.



S-18.



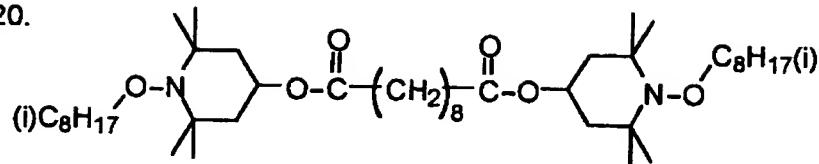
S-19.



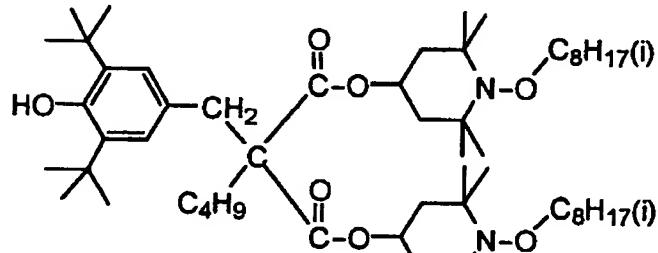
【0055】

【化9】

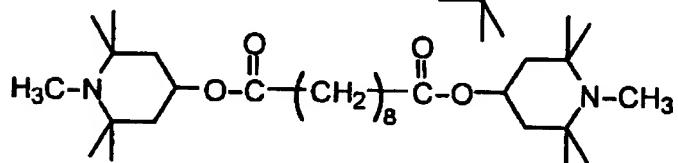
S-20.



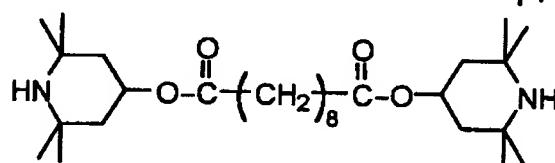
S-21.



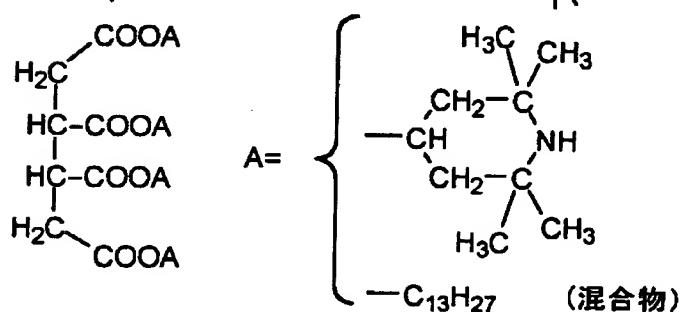
S-22.



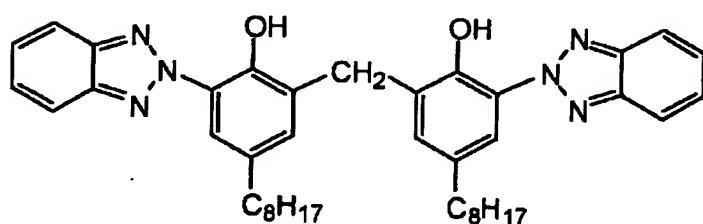
S-23.



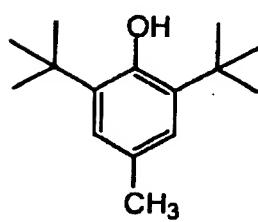
S-24.



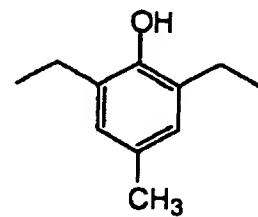
S-25.



S-26.



S-27.



【0056】

一般式 (TS-I)、(TS-II) で表される化合物については、既に公知の化合物であり、例えば、リサーチデスクロージャー No. 17643 の第IVの I～J の項、同 15162、同 18716 の 650 頁の左欄、同 36544 の 527 頁、同 307105 の 872 頁、同 15162 に特許が引用されている。

【0057】

これらの化合物は、工業製品として上市されており容易に入手できる。上市されているものについては、「The index of ANTIOXIDANTS and ANTIOZONANTS」(Michael and Irene Ash 編 Gower 社発行) に詳しく記載されている。

【0058】

化合物例に例示した化合物は、全て工業製品として上市されている。複数の会社から購入することができる。代表的な購入先と商品名を記す。

【0059】

S-1.	MARK AO-50	アデカ アガス社
	IRGANOX 1076	チバスペシャリティーケミカル社
S-2.	MARK AO-20	アデカ アガス社
S-3.	MARK AO-30	アデカ アガス社
S-4.	MARK AO-40	アデカ アガス社
S-5.	MARK AO-80	アデカ アガス社
S-6.	MARK AO-330	アデカ アガス社
S-7.	SONGLIZER 1010	森澤商事社
S-8.	Sumilizer MDP-S	住友化学社
S-9.	Sumilizer GM	住友化学社
S-10.	Sumilizer BBM-S	住友化学社
S-11.	トミックス 917	吉富ファインケミカル社
S-12.	Sumilizer WX-R	住友化学社
S-13.	IRGANOX 1035	チバスペシャリティーケミカル社
S-14.	IRGANOX 1098	チバスペシャリティーケミカル社
S-15.	IRGANOX 1141	チバスペシャリティーケミカル社
S-16.	IRGANOX 1222	チバスペシャリティーケミカル社

S-17.	IRGANOX 1425WL	チバスペシャリティーケミカル社
S-18.	IRGANOX 1520LR	チバスペシャリティーケミカル社
S-19.	IRGANOX 259	チバスペシャリティーケミカル社
S-20.	TINUVIN 123-S	チバスペシャリティーケミカル社
S-21.	TINUVIN 144	チバスペシャリティーケミカル社
S-22.	TINUVIN 765	チバスペシャリティーケミカル社
S-23.	MARK LA-77	アデカ アーガス社
S-24.	MARK LA-67	アデカ アーガス社
S-25.	MARK LA-31	アデカ アーガス社
S-26.	Sumilizer BHT	住友化学(株)。

【0060】

本発明の一般式 (TS-I)、(TS-II) で表される化合物の使用される添加量は、0.0005~5.0質量%の範囲内、好もしくは0.001~3.0質量%の範囲内、より好ましくは0.002~1.0質量%の範囲内である。ここで、添加量とは、プラスチック材料中の総量である。

【0061】

本発明の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質について詳細に説明する。

写真性に悪影響を与える物質として前述のようなガスが知られているが、本発明者らの研究により該ガスを吸着する物質としては、カーボンブラック、アルミナ、酸化チタン、ハイシリカゼオライト(ユニオン昭和(株)製、商品名:脱臭剤アブセンツ3000)が好ましいことが分かり、さらに研究を進めた結果、そのような種々のガスの吸着に対しては、アセトアルデヒドガスの平衡吸着量において定義される特定カーボンブラックが好ましいことが明らかとなった。すなわち、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が2mg/g以上が好ましく、3mg/gがより好ましく、6mg/g以上がさらに好ましい。

また、カーボンなどの場合吸着量が多い方がよいため、吸着剤は粒子径は小さく多孔質なものであることが好ましい。

【0062】

本発明におけるアセトアルデヒドガス平衡吸着量は、下記のようにして測定した値である。

ガラス管（内径20mm×長さ20mm）に、カーボンブラックを2.5～3.5g秤量して充填し、25℃の雰囲気下で、カーボンブラックを充填したガラス管に、アセトアルデヒドガスを100ppmの濃度にて含む空気（以下、混合ガスという。）をガス流量0.417ノルマルリットル／分で通過させる。（ノルマルリットルとは、1気圧0℃換算した体積である。）アセトアルデヒドガス検知管（ガステック社製No.92）で、カーボンブラック充填ガラス管通過後の混合ガスのアセトアルデヒドガス濃度を、アセトアルデヒドガス濃度が、通過前の混合ガスのアセトアルデヒドガス濃度（100ppm）と一致するまで測定し、それまでに吸着されたアセトアルデヒドガス量を「アセトアルデヒドガス平衡吸着量」とする。

【0063】

本発明で使用する好ましいカーボンブラックの市販品の例としては、三菱化学（株）製のファーネスカーボンブラック#950、#2600を挙げることができる。

【0064】

本発明において用いる前記熱可塑性樹脂材料部材は、アセトアルデヒドガス平衡吸着量が2mg/g以上のカーボンブラックを0.05から15質量%の範囲内の量にて分散状態で含有することが好ましい。ここで、含有するとは、プラスチック材料に追加添加された後の総量をいう。

【0065】

本発明において、一般式（TS-I）、（TS-II）の化合物及び／または写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加する位置は破碎樹脂を押出機で押出しペレット化する時点、上記ペレット化された樹脂単独あるいは他の樹脂混合して形成する時点、あるいは破碎樹脂のまま他の形状樹脂と混合して成形する時点など特に規定はされない。

【0066】

また成形法は射出成形の他、真空形成、ブロー形成、押出形成など特に規定さ

れない。また押出し方法においても規定するものではない。

射出成型法をとる場合、公知の射出成型法にて行うことが出来、その成形に用いる熱可塑性樹脂組成物の製造方法としては、コンパウンド法、粉末法、マスターバッチ法、リキッド法等の各種方法を用いることが出来るが、特にコスト、作業上の汚染防止、カーボンブラックの均一な分散という観点から、コンパウンド法あるいはマスターバッチ法を採用することが好ましい。

【0067】

熱可塑性樹脂材料部材は特開平6-67356号公報および特開平8-118394号公報に記載されているようなキレート物質、カップリング剤、防滴物質、界面活性剤、等の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0068】

カーボンブラック等の本発明の写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質には、顔料として遮光性を付与するものもあるが、より高度な遮光性を必要とする場合には、写真性に悪影響を与える物質に対する吸着性を特には示さないカーボンブラック、あるいはシリカ、酸化チタン等の顔料をさらに添加してもよい。

【0069】

本発明において用いる熱可塑性樹脂材料部材は、例えばスプールや巻芯など感光材料と共に容器に収容されるものに限定されるものではなく、感光材料を収容する容器それ自体等も含まれる。また、本発明の写真感光材料包装ユニットには熱可塑性樹脂材料以外の材料（例：金属）から成る部材が併用されていてもよい。

【0070】

本発明に使用される熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、A B S樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド変性樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂などの公知の樹脂を挙げることが出来る。これらの樹脂の中でも、コストや熱安定性の観点から、ポリスチレン樹脂であることが好ましく、特にゴム含有ポリスチレン樹脂（HIPS：耐衝撃用ポリスチレン）と通常のポリスチレン樹脂（G S：一般用ポリスチレン）とを混合して得られるポリスチレン樹脂（

中衝撃性ポリスチレン樹脂) であることが好ましい。

また、本発明において熱可塑性の再生樹脂以外にも必要に応じて物性調整樹脂を添加することもできる。

【0071】

本発明での再生樹脂は、低摩擦化のために添加する各種シリコーンオイル、金型離型良化のための脂肪酸金属塩、帯電防止のための界面活性剤などの添加剤が含まれていても良い。

適用可能な樹脂、吸着剤、添加剤などの詳細は、特開平6-67356号に記載されているが、限定されるものではない。

【0072】

本発明のカラー写真感光材料は、支持体上に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を有する。本発明の感光材料の感度は、ISO640以上であることが好ましい。再生樹脂を使用することでISO640以上の感光材料は、写真性に悪影響を受け実用に耐えなかった。本発明のように写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質、および／又は一般式(TS-I)、(TS-II)で表される化合物を再生時に追加添加することでISO640以上の感光材料にも再生樹脂が部材として使用できるようになった。

本発明のカラー写真感光材料のISO感度は、800以上であるときより効果が著しい。

【0073】

本発明のカラー写真感光材料中に含まれる銀の含有量は、好ましくは6~10g/m²であり、より好ましくは6~9g/m²である。ここでいう銀の含有量とは、ハロゲン化銀や金属銀など全ての銀の含有量を銀に換算したものである。感光材料の銀の含有量を分析するにはいくつかの方法が知られており、どの方法を用いても良いが、例えば、蛍光X線法を用いた元素分析などが簡便である。写真性に悪影響を与える物質は、ハロゲン化銀に影響を与えていることが判明している。従って、本発明により銀塗布量が多い感光材料にも再生樹脂が部材として使用できるようになった。

【0074】

本発明のカラー写真感光材料の膜厚は、支持体上の感光性ハロゲン化銀乳剤層側の親水性コロイド層全層の総和を表している。膜厚は、好ましくは22μm以上であり、より好ましくは23μm以上35μm以下である。

膜厚の測定は、走査型電子顕微鏡を用いて断面を拡大撮影することにより求められる。

【0075】

本発明に使用する平板状ハロゲン化銀乳剤の組成に特に制限はないが、沃臭化銀または塩沃臭化銀平板状粒子乳剤を好ましく使用できる。

平板状ハロゲン化銀粒子（以下平板粒子ともいう）において、アスペクト比とはハロゲン化銀における厚みに対する直径の比を意味する。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の直径を厚みで除した値である。ここで、直径とは、ハロゲン化銀粒子を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したとき、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。

【0076】

本発明で用いるカラー写真感光材料は、支持体上に赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層を有し、各ハロゲン化銀乳剤は感度の異なる2層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成されることが好ましく、該乳剤層の少なくとも一層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上（好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上）がアスペクト比8.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子であり、該アスペクト比は、より好ましくは10以上であり最も好ましくは12以上である。アスペクト比の上限としては、100が好ましい。アスペクト比が小さいと感度が低く、また、大きいと色素による固有減感で感度低下、圧力耐性、保存安定性の悪化をもたらし好ましくない。

【0077】

アスペクト比の測定法の一例としては、レプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の円相当直径と厚みを求める方法がある。この場合、厚みはレプリカの影（シャドー）の長さから算出する。

【0078】

本発明で用いる平板状粒子の円相当直径は0.3~5.0μmが好ましく、更に好ましくは1.0~4.0μmである。この円相当径で表される粒子サイズ分布の変動係数（バラツキ（標準偏差）を平均粒子サイズで割った値）は20%以下の单分散性を持つことが好ましく、更に18%以下であることが好ましい。本発明で用いる平板状粒子の厚みは、約0.8μm未満であることが好ましいが、より好ましくは0.05~0.6μm、更に好ましくは0.1~0.5μmである。その際厚みの分布の変動係数は20%以下の单分散性を持つものが好ましい。

【0079】

本発明における平板粒子の形状は、通常、6角形である。6角形の形状とは平板粒子の主平面の形状が6角形であり、その隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が2以下の形状をなすことである。好ましくは、隣接辺比率が1.6以下、より好ましくは隣接辺比率が1.2以下である。下限は、1.0であることは言うまでもない。高アスペクト比粒子において特に、平板粒子中に三角平板粒子が増加する。三角平板粒子は、オストワルド熟成が進みすぎた場合に出現する。実質的に6角平板粒子を得るためにには、この熟成を行う時間をできるだけ短くすることが好ましい。そのためには平板粒子の比率を核形成により高める工夫をしなければならない。斎藤による特開昭63-11928号に記載されているように、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加する際、6角平板粒子の発生確率を高めるためには、銀イオン水溶液と臭化物イオン水溶液の一方もしくは、両方の溶液がゼラチンを含むことが好ましい。

【0080】

本発明で用いる6角平板粒子は、核形成・オストワルド熟成・成長工程により形成される。これらいずれの工程も粒子サイズ分布の広がりを抑える上で重要であるが、先の工程で生じたサイズ分布の広がりを後の工程で狭めることは不可能であるため、最初の核形成過程においてサイズ分布に広がりが生じないように注意しなければならない。核形成過程において重要な点は、銀イオンと臭化物イオンをダブルジェット法により反応液中に添加し、沈殿を生じさせる核形成時間と

、反応溶液の温度との関係である。斎藤による特開昭63-92942号には、单分散性を良くするために核形成時の反応溶液の温度は20~45℃の領域が好ましいと記載されている。また、ゾラ等による特開平2-222940号には、核形成時の好ましい温度は、60℃以下であると述べられている。

【0081】

アスペクト比が大きく、かつ单分散な平板粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追加添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897号及び特開平11-143002号に記載されている化学修飾ゼラチン（ゼラチン中の-NH₂基を化学修飾した際に、新たに-COOH基が少なくとも2個導入されたゼラチン）を用いるのが好ましい。この化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも二個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、トリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい、またコハク化ゼラチンを用いるのも好ましい。本ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加するのが良い。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して60%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上が良い。

【0082】

平板粒子乳剤は沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成ることが好ましい。塩化銀を含んでも良いが、好ましくは塩化銀含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が30%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の円相当径の分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

【0083】

平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0084】

本発明において、平板粒子は転位線を有することが好ましい。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 3, 5, 213, (1972) に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる

【0085】

本発明で用いる平板粒子の転位線の数は、1粒子当り平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当り平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。数百に及ぶ転位線が認められる場合もある。

【0086】

転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板粒子の中心から辺（外周）までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結

んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方向は結晶学的におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0087】

また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていてもよい。

【0088】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方向は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあるが蛇行していることが多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0089】

転位線の位置は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わされて、形成されていても良い。すなわち、外周上の主平面上に同時に存在していても良い。

【0090】

平板粒子に転位線を導入するには粒子内部に特定の高沃化銀相を設けることによって達成できる。この場合、高沃化銀相には、不連続に高沃化銀領域を設けてもよい。具体的には粒子内部の高沃化銀相は基盤粒子を調製した後、高沃化銀相を設けその外側を高沃化銀相より沃化銀含有率の低い相でカバーすることによって得られる。基盤の平板粒子の沃化銀含有率は高沃化銀相よりも低く、好ましくは0~20モル%、より好ましくは0~15モル%である。

【0091】

粒子内部の高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（当該高沃化銀相に含有されるハロゲン化銀に対する沃化銀含有率が10～40モル%）であることがより好ましい。この粒子内部の高沃化銀相（以下、内部高沃化銀相という）を基盤粒子の辺上、角上、面上のいずれかの場所に選択的に存在せしめるためには基盤粒子の生成条件および内部高沃化銀相の生成条件およびその外側をカバーする相の生成条件をコントロールすることが望ましい。基盤粒子の生成条件としては $p\text{Ag}$ （銀イオン濃度の逆数の対数）およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量、温度が重要な要因である。基盤粒子の成長時の $p\text{Ag}$ を8.5以下、より好ましくは8以下で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成時に、該内部高沃化銀相を基盤粒子の頂点近傍もしくは面上に選択的に存在せしめることができる。一方基盤粒子の成長時の $p\text{Ag}$ を8.5以上より好ましくは9以上で行うことにより、後の内部高沃化銀相の生成において、内部高沃化銀相を基盤粒子の辺上に存在せしめることができる。これら $p\text{Ag}$ のしきい値は温度およびハロゲン化銀溶剤の有無、種類および量によって上下に変化する。ハロゲン化銀溶剤として、例えばチオシアネートを用いた場合にはこの $p\text{Ag}$ のしきい値は高い値の方向にずれる。成長時の $p\text{Ag}$ として特に重要なものはその基盤粒子の成長の最終時の $p\text{Ag}$ である。一方、成長時の $p\text{Ag}$ が上記の値を満足しない場合においても、基盤粒子の成長後、該 $p\text{Ag}$ に調整し、熟成することにより、内部高沃化銀相の選択位置をコントロールすることも可能である。この時、ハロゲン化銀溶剤としてアンモニア、アミン化合物、チオ尿素誘導体、チオシアネート塩が有効である。内部高沃化銀相の生成はいわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子あるいは粒子の表面近傍を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においては、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがその時点の粒子の表面積に対してある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。

【0092】

たとえば粒子形成途中においてその時点のハロゲン化銀粒子の表面積に対してある量以上のKI量を添加することが好ましい。具体的には 8.2×10^{-5} モル/ m^2 以上の沃化物塩を添加することが好ましい。

より好ましい内部高沃化銀相の生成法は沃化物塩を含むハロゲン化物塩水溶液の添加と同時に銀塩水溶液を添加する方法である。

【0093】

例えばKI水溶液の添加と同時にAgNO₃水溶液をダブルジェットで添加する。この時KI水溶液とAgNO₃水溶液の添加開始時間と添加終了時間はお互いにずれて前後していてもよい。KI水溶液に対するAgNO₃水溶液の添加モル比は0.1以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。さらに好ましくは1以上である。系中のハロゲンイオンおよび添加沃素イオンに対してAgNO₃水溶液の総添加モル量が銀過剰領域となってもよい。これらの沃素イオンを含むハロゲン化物水溶液の添加と銀塩水溶液とのダブルジェットによる添加時のpAgは、ダブルジェットでの添加時間に伴なって減少することが好ましい。添加開始前のpAgは、6.5以上13以下が好ましい。より好ましくは7.0以上11以下が好ましい。添加終了時のpAgは6.5以上10.0以下が最も好ましい。

【0094】

以上 の方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。したがって高沃化銀相を形成する時の混合系の温度は30°C以上80°C以下が好ましいが、より好ましくは30°C以上70°C以下である。

【0095】

さらに好ましくは内部高沃化銀相の形成は微粒子沃化銀または微粒子沃臭化銀または微粒子塩沃化銀または微粒子塩沃臭化銀を添加して行うことができる。特に微粒子沃化銀を添加して行うことが好ましい。これら微粒子は通常0.01μm以上0.1μm以下の粒子サイズであるが、0.01μm以下または0.1μm以上の粒子サイズの微粒子も、用いることができる。これら微粒子ハロゲン化銀粒子の調製方法に関しては特開平1-183417号、同2-44335号、同1-183644号、同1-183645号、同2-43534号および同2

—43535号に関する記載を参考にすることができる。これら微粒子ハロゲン化銀を添加して熟成することにより内部高沃化銀相を設けることが可能である。熟成して微粒子を溶解する時には、前述したハロゲン化銀溶剤を用いることも可能である。これら添加した微粒子は直ちに全て溶解して消失する必要はなく、最終粒子が完成した時に溶解消失していればよい。

【0096】

内部高沃化銀相の位置は粒子の投影される六角形等の中心から測り、粒子全体の銀量に対して5モル%以上100モル%未満の範囲に存在することが好ましく、さらに好ましくは20モル%以上95モル%未満、特に50モル%以上9モル%未満の範囲内であることが好ましい。これら内部高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下である。これら高沃化銀相に関してはハロゲン化銀乳剤製造の処方値であって、最終粒子のハロゲン組成を種々の分析法にて測定した値ではない。内部高沃化銀相は最終粒子においては、シェル付け過程における再結晶等により消失してしまうことがよくあり、上記の銀量は全てその処方値に関するものである。

【0097】

したがって最終粒子においては転位線の観測は上述した方法によって容易に行えるが、転位線の導入のために導入した内部沃化銀相は、境界の沃化銀組成が連続的に変化するため明確な相としては確認することができない場合が多い。粒子各部のハロゲン組成についてはX線回析、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査してハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法)などを組み合わせることにより確認することができる。

【0098】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低く、好ましくは沃化銀含有率は、当該カバーする外側の相に含有されるハロゲン化銀量に対して0~30モル%、より好ましくは0~20モル%、最も好ましくは0~10モル%である。

【0099】

内部高沃化銀相をカバーする外側の相の形成時の温度、 pAg は任意であるが、好ましい温度は30℃以上、80℃以下である。最も好ましくは35℃以上70℃以下である。好ましい pAg は6.5以上11.5以下である。前述したハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい場合もあり、最も好ましいハロゲン化銀溶剤はチオシアネート塩である。

【0100】

さらに、平板粒子に転位線を導入する別の方法には、特開平6-11782に記載されているように沃化物イオン放出剤を用いる方法もあり、好ましく用いられる。

この転位線を導入する方法と、前述した転位線を導入する方法を適宜、組み合わせて用いて転位線を導入することも可能である。

【0101】

ハロゲン化銀粒子の双晶面間隔とは平板状粒子内に2つの双晶面を有する粒子についてはその2つの双晶面の距離であり、3つ以上の双晶面を有する粒子については双晶面間の距離の内、最も長い距離を言う。

【0102】

双晶面の観察は透過型電子顕微鏡により観察し得る。具体的には平板状粒子から成る乳剤を支持体上に塗布することにより、平板状粒子が支持体に対してほぼ並行に配列した試料を作製し、これをダイアモンドナイフで切削することにより厚さ約0.1μmの切片を作製する。この切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより平板状粒子の双晶面を検知することができる。電子線が双晶面を通り抜ける際、電子波に位相のずれが生じるため、その存在が認められることになる。

【0103】

平板状粒子の双晶面の厚みの見積もりは、J. F. Hamilton および L. F. BradyらがJ. Appl. Phys. 35 414~421 (1964) に示している方法も参考に出来るが、上記の方法の方が簡便である。

【0104】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子、特に本発明で用いる平板状ハロゲン化銀粒

子においては、双晶面間隔が0.020μm以下であることが好ましい。より好ましくは0.007~0.017μmであり、特に好ましくは0.007~0.015μmである。双晶面間隔が0.02μmを超えると感度が不十分になり好ましくない。

【0105】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒子間ヨード分布の変動係数は20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。個々のハロゲン化銀のヨード含有率分布の変動係数が20%より大きい場合は、硬調ではなく、圧力を加えたときの感度の減少も大きくなってしまい好ましくない。

【0106】

本発明で用いる粒子間ヨード分布の狭いハロゲン化銀粒子の製造方法それ自体は、公知のいずれの方法、例えば特開平1-183417等に示されているような微粒子を添加する方法、特開平2-68538に示されているような沃化物イオン放出剤を用いる方法等を単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0107】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子は、粒子間ヨード分布の変動係数が20%以下であることが好ましいが、粒子間ヨード分布を単分散化する最も好ましい方法として、特開平3-213845に記載されている方法を用いることができる。すなわち、95モル%以上の沃化銀を含有する微細なハロゲン化銀粒子が、反応容器の外に設けられた混合器において、水溶性銀塩の水溶液及び水溶性ハライド(95モル%以上のヨードイオンを含有する)の水溶液を混合して形成され、かつ形成後ただちに該反応容器中に供給されることで、単分散な粒子間ヨード分布を達成することが可能である。ここで、反応容器とは平板状ハロゲン化銀粒子の核形成及び/又は結晶成長を起こさせる容器をいう。

【0108】

混合器で調製されて添加する方法及びそれに用いる調製手段は特開平3-213845に記載されているように、以下の三つの技術を用いることができる。

- ①混合器で微粒子を形成した後、ただちにそれを反応容器に添加する。

【0109】

②混合器で強力かつ効率のよい攪拌を行う。

【0110】

③保護コロイド水溶液の混合器への注入。

【0111】

上記③で用いる保護コロイドは、単独で混合器に注入してもよいし、ハロゲン塩水溶液又は硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有させて混合器に注入してもよい。保護コロイドの濃度は1質量%以上、好ましくは2~5質量%である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に対して保護コロイド作用を有する高分子化合物としては、ポリアクリルアミドポリマー、アミノポリマー、チオエーテル基を有するポリマー、ポリビニルアルコール、アクリル酸ポリマー、ヒドロキシキノリンを有するポリマー、セルローズ、澱粉、アセタール、ポリビニルピロリドン、三元ポリマーなどがあるが、低分子量ゼラチンを用いるのが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、30000以下がよく、さらに好ましくは10000以下である。

【0112】

微細なハロゲン化銀粒子を調製する際の粒子形成温度は、35℃以下が好ましく、特に好ましくは25℃以下である。微細なハロゲン化銀粒子を添加する反応容器の温度は50℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。

【0113】

本発明において用いられる微細なサイズのハロゲン化銀の粒子サイズは粒子をメッシュにのせてそのまま透過型電子顕微鏡によって確認できる。本発明で用いられる微粒子のサイズは0.3μm以下、好ましくは0.1以下、特に好ましくは0.01μm以下である。この微細なハロゲン化銀は他のハロゲンイオン、銀イオンの添加と同時に添加してもよいし、微細なハロゲン化銀のみが添加されてもよい。微細なハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀に対して0.005~20モル%、好ましくは0.01~10モル%の範囲で混合される。

【0114】

個々の粒子の沃化銀含有率はX線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間ヨード分布の変動係数とは少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて関係式

$$(標準偏差 / 平均沃化銀含有率) \times 100 = \text{変動係数}$$

で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含有率測定は例えば欧州特許第147,868号に記載されている。個々の粒子の沃化銀含有率 Y_i （モル%）と各粒子の球相当径 X_i （ミクロン）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。本発明で用いる粒子のハロゲン化銀組成に関する構造については、例えば、X線回折、EPMA（XMAという名称もある）法（電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法）、ESCA（XPSという名称もある）法（X線を照射して粒子表面から出てくる光電子を分光する方法）を組み合わせることにより確認することができる。本発明において沃化銀含有率を測定する際、粒子表面とは、表面より $0.005 \mu\text{m}$ 程度の深さの領域のことを言い、粒子内部とは上記の表面以外の領域を言う。このような粒子表面のハロゲン組成は、通常ESCA法により測定することができる。

【0115】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤はセレン増感することが好ましい。本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加して高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号などに記載の化合物を用いることが好ましい。

セレン増感は、ハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことにより、より効果的に達成される。

【0116】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、例えば特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

【0117】

特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-4} モル以上であり、且つ 1×10^{-2} モル以下である。

【0118】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、金増感を施すことも好ましい。金増感の金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては、例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジルトリクロロゴールド、硫化金、金セレナイトが挙げられる。金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-7} モル以上であり、且つ、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0119】

本発明で用いる乳剤は、化学増感において硫黄増感を併用することが望ましい。

硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0120】

上記の硫黄増感には、硫黄増感剤として公知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソチアシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、例えば米国特許第1, 574, 944号、同第2, 410, 689号、同第2, 278, 947号、同第2, 728, 668号、同第3, 501, 313号、同第3, 656, 955号、ドイツ特許1, 422, 869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-7} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

【0121】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することもできる。

還元増感としては、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気で成長または、熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気で成長または熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上的方法を併用することもできる。

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0122】

還元増感剤として例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0123】

還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0124】

本発明で用いる乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用してこれを銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のように水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のように水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその添加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）、およびチオスルfonyl酸塩などがある。

【0125】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0126】

本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルfonyl酸塩のような無機酸化剤及びキノン類のような有機酸化剤である。

【0127】

前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法を用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも適用できる。

【0128】

本発明で用いる写真乳剤は、好ましくはメチン色素類その他によって分光増感されることにより本発明の効果を発揮する。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラー・シアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複号メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類は、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれを含むものであってもよい。その様な核として、例えばピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核を挙げることができる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0129】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チ

オバルビツール酸核のような5～6員異節環核を有することができる。

【0130】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英國特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0131】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの増感色素を分けて添加すること、即ちこれらの増感色素の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0132】

増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0. 2～1. 2 μm の場

合はハロゲン化銀1モル当たり約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0133】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤は、化学増感時に予め調製した沃臭化銀乳剤を添加し、溶解させることで経時中のカブリを改善することができる。添加時期は化学増感時ならいつでも良いが、最初に沃臭化銀乳剤を添加して溶解させた後、続いて増感色素及び化学増感剤の順に添加するのが好ましい。使用する沃臭化銀乳剤のヨード含量は、ホスト粒子の表面ヨード含量より低濃度のヨード含量の沃臭化銀乳剤であり、好ましくは純臭化銀乳剤である。この沃臭化銀乳剤のサイズは、完全に溶解させられるならばサイズに制限はないが、好ましくは球相当直径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下である。沃臭化銀乳剤の添加量は、用いるホスト粒子により変化するが、基本的には銀1モルに対して、 $0.005 \sim 5$ モル%が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1$ モル%である。

【0134】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子には、ヘキサシアノ鉄(II)錯体、ヘキサシアノルテニウム錯体及びヘキサクロロイリジウム錯体からなる群から選択される少なくとも1種の金属錯体(以下、単に「金属錯体」ともいう)を用いることが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル以上、かつ 10^{-3} モル以下であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり、 1.0×10^{-5} モル以上、かつ 5×10^{-4} モル以下であることが更に好ましい。

【0135】

本発明に用いる金属錯体は、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加し含有させてもよい。また、数回にわたって分割して添加し含有させてもよい。しかしながら、ハロゲン化銀粒子中に含有される金属錯体の全含有量の50%以上が用いるハロゲン化銀粒子の最表面から銀量で1/2以内の層に含有されることが好ましい。ここで述べた金属錯体を含む層の更に外側に金属錯体を含まない層を設けてもよい。

【0136】

これらの金属錯体は水または適当な溶媒で溶解して、ハロゲン化銀粒子の形成

時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加して粒子形成を行う事により含有させるのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を含有させたハロゲン化銀微粒子を添加溶解させ、別のハロゲン化銀粒子上に沈積させることによって、これらの金属錯体を含有させることも好ましく行われる。

これらの金属錯体を添加するときの反応溶液中の水素イオン濃度はpH=1以上10以下が好ましく、さらに好ましくはpHが3以上7以下である。

【0137】

本発明で用いる感光材料は、支持体上にそれぞれ少なくとも1層の赤感性、緑感性及び青感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感光性層、緑感光性層、青感光性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、同62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0138】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH／BL／GL／GH

／R H／R Lの順、またはB H／B L／G H／G L／R L／R Hの順等に設置することができる。

【0139】

また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感性層／G H／R H／G L／R Lの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感性層／G L／R L／G H／R Hの順に配列することもできる。

【0140】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0141】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0142】

また、色再現性を改善するための手段として層間抑制効果を利用することが好ましい。前記の赤感性ハロゲン化銀乳剤層（複数ある場合はそれらの複数の層が全体として）が500nmから600nmの範囲で他の層より受ける重層効果の分光感度分布の重心感度波長（ λ_{-R} ）が、 $500\text{ nm} < \lambda_{-R} \leq 560\text{ nm}$ であり、かつ前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層（複数ある場合はそれらの複数の層が全体として）の分光感度分布の重心感度波長（ λ_G ）が、 $520\text{ nm} < \lambda_G \leq 580\text{ nm}$ であり、かつ $\lambda_G - \lambda_{-R} \geq 5\text{ nm}$ であることが好ましい。

【0143】

この際に用いられる増感色素、固体分散染料は、特開平11-305396号に記載のものを用いることができる。また、上記の特定感度、赤感性ハロゲン化銀乳剤層が、他の層より受ける重層効果の分光感度分布の重心感度波長は、特開平11-305396号に記載の方法で求めることが出来る。

【0144】

本発明で用いるハロゲン化銀写真感光材料は、現像により得た現像主薬の酸化生成物と反応して現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物を少なくとも1種類含有することが好ましい。例えば、DIR(現像抑制剤放出型)カプラー、DIR-ハイドロキノン、DIR-ハイドロキノン又はその前駆体を放出するカプラー等が用いられる。

【0145】

赤感層に重層効果を与える層に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、そのサイズ、形状について特に限定されないが、アスペクト比の高いいわゆる平板状粒子や粒子サイズのそろった単分散乳剤、ヨードの層状構造を有する沃臭化銀粒子が好ましく用いられる。また、露光ラチチュードを拡大するために、粒子サイズの異なる2種以上の乳剤を混合することが好ましい。

【0146】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、支持体上のどの位置に塗設しても良いが、青感層より支持体に近く赤感性層より支持体から遠い位置に塗設することが好ましい。またイエローフィルター層より支持体に近い側にあるのが更に好ましい。

【0147】

赤感層に重層効果を与えるドナー層は、緑感性層よりも支持体に近く、赤感性層よりも支持体から遠い側にあることがさらに好ましく、緑感性層の支持体に近い側に隣接して位置することが最も好ましい。この場合「隣接する」とは中間層などを間に介さないことを言う。

赤感層に重層効果を与える層は複数の層から成ってもよい。その場合、それらの位置はお互いに隣接していても離れていてもよい。

【0148】

本発明で用いる感光材料に用いる乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0149】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D N o. 17643、同N o. 18716および同N o. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0150】

本発明で用いる感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0151】

U S (米国特許) 4, 082, 553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、U S 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、U S 4, 626, 498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なっていてもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0. 01～0. 75μm、特に0. 0

5~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0152】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るために像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。

【0153】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアソール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0154】

本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0155】

添加剤種類

R D17643

R D18716

R D308119

1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄	996右~ 998右
4 増白剤	24頁		998右
5 カブリ防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄	998右~1000右
6 光吸收剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄	1003左~1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左~右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄	1004右~1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右~1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006左~1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	同 上	1005左~1006左
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右~1007左
14 マット剤			1008左~1009左。

【0156】

本発明で用いる乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、D I R カプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0157】

1. 層構成：61頁23~35行、61頁41行~62頁14行、
2. 中間層：61頁36~40行、

3. 重層効果付与層：62頁15~18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21~25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26~30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31~34行、
7. 乳剤製造法：62頁35~40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41~42行、
9. 平板粒子：62頁43~46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行~53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行~63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学増感：63頁6~9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10~13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14~31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32~43行、
16. 塗布銀量：63頁49~50行、
17. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54~57行、
18. メルカプト系カブリ防止剤：65頁1~2行、
19. かぶらせ剤等放出剤：65頁3~7行、
20. 色素：65頁7~10行、
21. カラーカプラー全般：65頁11~13行、
22. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14~25行、
23. ポリマーカプラー：65頁26~28行、
24. 拡散性色素形成カプラー：65頁29~31行、
25. カラードカプラー：65頁32~38行、
26. 機能性カプラー全般：65頁39~44行、
27. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45~48行、
28. 現像促進剤放出カプラー：65頁49~53行、
29. その他のD I Rカプラー：65頁54行~66頁4行、
30. カプラー分散方法：66頁5~28行、
31. 防腐剤・防かび剤：66頁29~33行、

32. 感材の種類：66頁34～36行、
33. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1行、
34. バック層：67頁3～8行、
35. 現像処理全般：67頁9～11行、
36. 現像液と現像薬：67頁12～30行、
37. 現像液添加剤：67頁31～44行、
38. 反転処理：67頁45～56行、
39. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、
40. 現像時間：68頁13～15行、
41. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31行、
42. 自動現像機：69頁32～40行、
43. 水洗、リノス、安定化：69頁41行～70頁18行、
44. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、
45. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
46. 現像処理温度：70頁34～38行、
47. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行。

【0158】

また、欧洲特許第602600号公報に記載の、2-ピリジンカルボン酸または2, 6-ピリジンジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル／リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0159】

次に、本発明に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

本発明に好ましく用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分

散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0160】

本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグнетタイト、Co含有マグネットタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では S_{BET} で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

【0161】

強磁性体の飽和磁化($\sigma\text{ s}$)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A}/\text{m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A}/\text{m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0162】

磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂の T_g は $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、質量平均分子量は0.2万~100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソ

シアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0163】

前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $3\text{ }\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの質量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005\text{～}3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\text{～}2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02\text{～}0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0164】

磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイト等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイアモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバイン

ダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0165】

次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-、1, 5-、1, 4-、及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50°C以上であり、さらに90°C以上が好ましい。

【0166】

次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40°C以上Tg未満、より好ましくはTg-20°C以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウエーブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO₂やSb₂O₅等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(導電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施して

もよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0167】

このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0168】

次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火炎処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0169】

次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。 SiO_2 、 TiO_2 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01～10 μm ）をマット剤として含有させてもよい。

【0170】

また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0171】

帶電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot cm$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot cm$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu m$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb , P , B , In , S , Si , C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0172】

感材への含有量としては、 $5 \sim 500 mg/m^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 mg/m^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0173】

本発明で用いる感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で 0.25 以下 0.01 以上である。この時の測定は直径 $5mm$ のステンレス球に対し、 $60cm/分$ で搬送した時の値を表す($25^\circ C$ 、 $60\% RH$)。この評価において相手材として感光層面に置き換えるてももほぼ同レベルの値となる。

【0174】

本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0175】

本発明で用いる感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒

径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。また、マット性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2μm)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3μm)、ポリスチレン粒子(0.25μm)、コロイダルシリカ(0.03μm)が挙げられる。

【0176】

次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明で用いるパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25°C、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの質量は5g~15gが好ましい。

【0177】

更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済み

の写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0178】

本発明で用いるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明で用いるカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですスーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0179】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

- (1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2) デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）
- (3) フィルム現像
- (4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）
- (5) プリント（C/H/P3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）
- (6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【0180】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャ

ストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR / PP3008A / PP1828AR / PP1828A / PP1258AR / PP1258A / PP728AR / PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0181】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0182】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプ

リントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0183】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラー・ポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0184】

【実施例】

以下、実施例に従って本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0185】

(実施例1)

レンズ付き感光材料包装ユニットに装填するカラー感光材料を以下の製法により作製した。

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤を調製した。調製に使用した化合物の構造は後から一覧で示す。

【0186】

乳剤Em-Xの調製（比較例乳剤）

KBr 30.0 g、KI 23.7 g、硝酸アンモニウム 18.0 g、ゼラチン 28.5 g を含む水溶液 1300ミリリットル（以下、「mL」とも表記する。）を 76°C に保ち、激しく攪拌した。硝酸銀 59.0 g を含む水溶液と KBr 1.0 g を含む水溶液とを 9 分間かけて一定速度で添加した。

【0187】

次に、アンモニア 14.8 g を添加し、20 分間保持した後、酢酸にて pH 6 に調整した後、二酸化チオ尿素を 1.5×10^{-5} モル、後掲の酸化剤（F-14）を 1×10^{-5} モルを添加した。更に、硝酸銀 119.0 g を含む水溶液 724 mL を 12 分かけて 9.05 mL/分の一定流速で添加した後、同じ流速を維持しつつ KBr 90.0 g を含む水溶液とをダブルジェット法にて 56 分間かけて一定速度で添加した。その際、飽和カロメル電極で -10 mV の電位を一定に保つ

た。さらに、電位を-20mVに変更して12分間添加し続けた。

【0188】

通常の水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。この乳剤は、平均球相当径1.80μm、平均円相当径2.30μm、平均アスペクト比3.5の平板状粒子であった。また、アスペクト比8以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は10%であった。双晶面間隔は前述した方法により測定した結果0.065μmであった。

【0189】

この乳剤を56℃に加温し、増感色素E×S-12、塩化金酸、チオシアン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、後掲の化合物(F-3)を添加し最適に化学増感した。化学増感終了後、化合物(F-12)を添加した。

【0190】

乳剤E m-Y/Z(比較例乳剤)

KBr 19.5g、KI 15.0g、硝酸アンモニウム18.0g、ゼラチン30.0gを含む水溶液1500mLを76℃に保ち、激しく攪拌した。硝酸銀60.0gを含む水溶液とKBr 23.0gを含む水溶液とを8分間かけて一定速度で添加した。

【0191】

次に、アンモニア28gを添加し、10分間保持した後、酢酸にてpH6に調整した後、二酸化チオ尿素を 1.5×10^{-5} モル、後掲の酸化剤(F-14)を 1×10^{-5} モルを添加した。更に、硝酸銀120.0gを含む水溶液とKBr 8.2.5g、KI 5.0gを含む水溶液とをダブルジェット法にて30分間かけて一定速度で添加した。

通常の水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調整した。

【0192】

この乳剤は、平均球相当径1.40μm、平均円相当径1.77μm、平均アスペクト比3の平板状粒子であった。また、アスペクト比8以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は10%であった。

双晶面間隔は前述した方法により測定した結果0.060μmであった。

【0193】

(乳剤Em-Yの調製)

この乳剤を56°Cに加温し、増感色素E×S-1、E×S-2、E×S-3、塩化金酸、チオシアニン酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、後掲の化合物(F-3)を添加し最適に化学増感した。化学増感終了後、化合物(F-3)を添加し、乳剤をEm-Yとした。

【0194】

(乳剤Em-Zの調製)

乳剤Em-Yにおいて増感色素をE×S-5、E×S-6、E×S-7に変更したこと以外は同様の化学増感を施して得られた乳剤をEm-Zとした。

【0195】

乳剤Em-1の調製(本発明乳剤)

(種乳剤の調製)

質量平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチン1.0g、KBr0.9gを含む水溶液1200mLを35°Cに保ち激しく攪拌した。AgNO₃、1.85gを含む水溶液40mLとKBr、1.82gおよび分子量15000の低分子量ゼラチン1.0gを含む水溶液35mLをダブルジェット法で30秒間添加し、核形成を行った。添加終了後、直ちにKBr5.4gを加えて、75°Cに昇温し熟成を行った。熟成終了後、質量平均分子量10万のアルカリ処理ゼラチンを無水コハク酸で化学修飾したゼラチン35gを添加し、その後pHを5.5に調整した。AgNO₃、36gを含む水溶液250mLとKBr21.2gおよびKI2.81gとを含む水溶液282mLを銀電位-5mVに保ちながらダブルジェット法で25分間に亘り添加した。その後、AgNO₃、200gを含む水溶液650mLとKBr、134.1gおよびKI13.9gとを含む水溶液900mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して100分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+5mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH5.7、pAg8.8乳剤1kg当たりの銀換算の質量139.0g、ゼラチン質量56gに調整

し、種乳剤とした。

【0196】

カルシウム濃度が1 ppmの石灰処理ゼラチン33g、KBr 3.4gを含む水溶液1200mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を89g加えた後、变成シリコンオイル（日本ユニカ－株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.8に調整し、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO₃ 51.0gを含む水溶液600mLとKBr 36.2gおよびKI 3.49gとを含む水溶液600mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.1倍になるように流量加速して85分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-35mVに保った。さらに、AgNO₃ 44.7gを含む水溶液300mLとKBr 30.6gおよびKI 3.06gとを含む水溶液300mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.1倍になるように流量加速して56分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-35mVに保った。次に、AgNO₃ 36.9gを含む水溶液180mLとKBr水溶液をダブルジェット法で40分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+10mVに保った。KBrを添加して銀電位を-70mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI質量換算で1.38g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃ 17.4gを含む水溶液100mLを15分間に亘り添加した。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH 5.8、pAg 8.7に調整した。60℃に昇温した後、化合物2および増感色素ExS-10、ExS-13を添加し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスフィンセレンド、化合物(F-11)と、化合物3を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に後掲の化合物(F-3)を添加した。

【0197】

この乳剤は、平均球相当直径1.65μm、平均円相当直径3.10μm、円相当直径の変動係数20%、平均アスペクト比10.0の平板状粒子であった。また、アスペクト比8以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は90%であ

った。前述した同様の測定による双晶面間隔は0.015μmであった。

【0198】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位線が存在しない粒子が全数の約98%であり、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には1粒子当り10本以上の転位線が観察された。

【0199】

乳剤Em-2/3（本発明乳剤）

質量平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチン1.6g、KBr1.0gを含む水溶液1300mLを58℃に保ち、pHを9に調整し激しく攪拌した。

【0200】

AgNO₃1.3gを含む水溶液とKBr1.1gと質量平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチン0.7gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加し、核形成を行った。KBrを6.6g添加し、78℃に昇温して熟成した。熟成終了後、質量平均分子量10万のアルカリ処理ゼラチンを無水コハク酸で化学修飾したゼラチン15.0gを添加し、その後pHを5.5に調整した。AgNO₃29.3gを含む水溶液230mLとKBr15.8gおよびKI1.92gとを含む水溶液をダブルジェット法で30分間に亘り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。さらに、AgNO₃64.5gを含む水溶液とKBr42.3gおよびKI5.14gとを含む水溶液233mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.33倍になるように流量加速して37分間に亘り添加した。この時、添加されている間、銀電位を-20mVに保った。次に、AgNO₃70.8gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で銀電位を-10mVに保ちながら35分間に亘り添加した。

【0201】

温度を40℃に降温した後、化合物1を4.9g添加し、さらに0.8Mの亜硫酸ナトリウム水溶液を32mL添加した。次にNaOH水溶液を用いてpH9

• 0に調整し5分間保持した。温度を55°Cに昇温した後、H₂SO₄にてpHを5.5に調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを1mg添加し、カルシウム濃度が1ppmの石灰処理ゼラチンを13g添加した。添加終了後、AgNO₃ 71.0gを含む水溶液250mLおよびKBr水溶液を銀電位を+75mVに保ちながら20分間に亘り添加した。この時、黄血塩を銀1モルに対して1.0×10⁻⁵モルおよびK₂Irc₁₆を銀1モルに対して1×10⁻⁸モル添加した。水洗した後、ゼラチンを添加し40°CでpH 6.5、pAg 8.8に調整した。

【0202】

この乳剤は、平均球相当直径1.33μm、平均円相当直径2.63μm、平均アスペクト比11.4の平板状粒子であった。また、アスペクト比8以上の粒子が全粒子の投影面積に占める割合は95%であり、双晶面間隔は0.012μmであった。

【0203】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子中心部から投影面積で80%以内に転位線が存在しない粒子が全数の約90%であり、粒子外周部から投影面積で20%の粒子周辺部には1粒子当り10本以上の転位線が観察された。

【0204】

(乳剤Em-2の調製)

56°Cに昇温した後、化合物2および増感色素ExS-1、ExS-2、ExS-3を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスфинセレニドおよび後掲の化合物(F-11)、化合物3を添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に後掲の化合物(F-2)を添加した。

【0205】

(乳剤Em-3の調製)

乳剤Em-2において、増感色素をExS-7、ExS-8、ExS-9に変更した以外は同様の化学増感を施し、乳剤Em-3とした。

【0206】

(乳剤E_m-Nの製法)

脱イオンゼラチン4.8 g、KBr 0.75 gとを含む水溶液1250mLを70°Cに保ち激しく攪拌した。

この溶液中に、AgNO₃ 12.0 gを含む水溶液276mLと等モル濃度のKBr水溶液をダブルジェット法により7分間かけてpAg 7.26に保ちながら添加した。次に、AgNO₃ 108.0 gを含む水溶液600mLと等モル濃度のKBrとKIの混合水溶液(2.0モル%のKI)をダブルジェット法により18分30秒かけてpAg 7.30に保ちながら添加した。この時、添加終了する5分前に0.1質量%のチオスルfonyl酸水溶液を18.0mL添加した。通常のフロキュレーション法による脱塩・水洗を行って再分散させた後、40°CでpH 6.2、pAg 7.6に調整した。温度を40°Cに制御した後、化合物2および増感色素ExS-10、ExS-12を添加し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、ヘキサフルオロフェニルジフェニルホスфинセレニド、化合物(F-11)、化合物3とを添加した後、68°Cに昇温し、最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物(F-2)を添加した。

この乳剤は、球相当径0.19 μm、球相当径の変動係数14%の立方体粒子であった。

【0207】

乳剤E_m-B～D、E_m-F～J、E_m-L～MおよびE_m-O～Rは、上記乳剤E_m-1、2、3の調製における温度、pH、銀電位、硝酸銀量、KI量、化合物量、増感色素種、種乳剤量などを適宜変更することによって調製した。

このようにして調製した乳剤の一覧表を表1および表2に示す。

【0208】

【表1】

表 1

	平均 円相 当径 (μm)	平均 アスペクト 比	平均 球相 当径 (μm)	粒子 形状	転位線 (本/粒子)	双晶面 間隔 (μm)	アスペクト比8 以上の粒子が全 粒子の投影面積に 占める割合(%)
Em-B	1.50	6.0	0.80	平板	10本以上	0.012	45
Em-C	0.85	7.1	0.51	平板	10本以上	0.012	55
Em-D	0.40	2.7	0.35	平板	10本以上	0.011	10以下
Em-F	2.00	3.0	0.92	平板	10本以上	0.013	10
Em-G	1.60	7.0	0.79	平板	10本以上	0.012	50
Em-H	0.85	7.1	0.51	平板	10本以上	0.012	55
Em-I	0.58	3.2	0.45	平板	10本以上	0.010	15
Em-J	2.00	7.0	0.92	平板	10本以上	0.012	50
Em-L	1.25	4.3	0.89	平板	10本以上	0.011	15
Em-M	0.55	4.6	0.37	平板	10本以上	0.010	20
Em-N	—	—	0.19	立方体	—	—	10以下
Em-O	1.76	9.5	0.95	平板	10本以上	0.012	85
Em-P	2.20	6.9	1.33	平板	10本以上	0.013	50
Em-Q	1.50	6.0	0.80	平板	10本以上	0.012	45
Em-R	0.85	7.1	0.51	平板	10本以上	0.012	50
Em-X	2.30	3.5	1.80	厚板双晶	観測不能	0.065	10
Em-Y	1.77	3.0	1.40	厚板双晶	観測不能	0.060	10
Em-Z	1.77	3.0	1.40	厚板双晶	観測不能	0.060	10

【0209】

【表2】

表 2

	円相 当径 (μm)	アスペクト 比	球相 当径 (μm)	粒子 形状	転位線 (本/粒子)	双晶面 間隔 (μm)	アスペクト比8 以上の粒子が全 粒子の投影面積に 占める割合(%)
Em-1	3.10	10.0	1.65	平板	10本以上	0.015	90
Em-2	2.63	11.4	1.33	平板	10本以上	0.012	95
Em-3	2.63	11.4	1.33	平板	10本以上	0.012	95

【0210】

塗布試料の作成

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作成した。

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー

E x S : 分光増感色素

U V : 紫外線吸収剤

E x M : マゼンタカプラー

H B S : 高沸点有機溶剤

E x Y : イエローカプラー

H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている)。

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。また、分光増感色素については同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示した。

【0211】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0. 070
ゼラチン		0. 660
E x M - 1		0. 048
C p d - 2		0. 001
F - 8		0. 001
H B S - 1		0. 090
H B S - 2		0. 010.

【0212】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0. 090
ゼラチン		0. 830
E x M - 1		0. 057
E x F - 1		0. 002

F - 8	0. 001
H B S - 1	0. 090
H B S - 2	0. 010.

【0213】

第3層（中間層）

E x C - 2	0. 010
C p d - 1	0. 086
U V - 2	0. 029
U V - 3	0. 052
U V - 4	0. 011
H B S - 1	0. 100
ゼラチン	0. 580.

【0214】

第4層（低感度赤感乳剤層）

E m - D	銀	0. 57
E m - C	銀	0. 47
E x C - 1		0. 222
E x C - 2		0. 010
E x C - 3		0. 072
E x C - 4		0. 148
E x C - 5		0. 005
E x C - 6		0. 008
E x C - 8		0. 071
E x C - 9		0. 010
E x S - 1		1. 4×10^{-3}
E x S - 2		6. 0×10^{-4}
E x S - 3		2. 0×10^{-5}
U V - 2		0. 036
U V - 3		0. 067

U V - 4	0. 014
C p d - 2	0. 010
C p d - 4	0. 012
H B S - 1	0. 240
H B S - 5	0. 010
ゼラチン	1. 630.

【0215】

第5層（中感度赤感乳剤層）

E m - B	銀 0. 63
E x C - 1	0. 111
E x C - 2	0. 039
E x C - 3	0. 018
E x C - 4	0. 074
E x C - 5	0. 019
E x C - 6	0. 024
E x C - 8	0. 010
E x C - 9	0. 005
E x S - 1	6. 3 × 10 ⁻⁴
E x S - 2	2. 6 × 10 ⁻⁴
E x S - 3	8. 7 × 10 ⁻⁶
C p d - 2	0. 020
C p d - 4	0. 021
H B S - 1	0. 129
ゼラチン	0. 900.

【0216】

第6層（高感度赤感乳剤層）

E m - Y	銀 1. 27
E x C - 1	0. 122
E x C - 6	0. 032

E x C - 8	0. 110
E x C - 9	0. 005
E x C - 10	0. 159
E x S - 1	3. 2 × 10 ⁻⁴
E x S - 2	2. 6 × 10 ⁻⁴
E x S - 3	8. 8 × 10 ⁻⁶
C p d - 2	0. 068
C p d - 4	0. 015
H B S - 1	0. 440
ゼラチン	1. 610.

【0217】

第7層（中間層）

C p d - 1	0. 081
C p d - 6	0. 002
固体分散染料 E x F - 4	0. 015
H B S - 1	0. 049
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 088
ゼラチン	0. 759.

【0218】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

E m - J	銀	0. 40
C p d - 4		0. 010
E x M - 2		0. 082
E x M - 3		0. 006
E x M - 4		0. 026
E x Y - 1		0. 010
E x Y - 4		0. 040
E x C - 7		0. 007
E x S - 4		7. 0 × 10 ⁻⁴

E x S - 5	2.5×10^{-4}
H B S - 1	0.203
H B S - 3	0.003
H B S - 5	0.010
ゼラチン	0.570.

【0219】

第9層(低感度緑感乳剤層)

E m - H	銀 0.23
E m - G	銀 0.15
E m - I	銀 0.26
E x M - 2	0.388
E x M - 3	0.040
E x Y - 1	0.003
E x Y - 3	0.002
E x C - 7	0.009
E x S - 5	3.0×10^{-4}
E x S - 6	8.4×10^{-5}
E x S - 7	1.1×10^{-4}
E x S - 8	4.5×10^{-4}
E x S - 9	1.3×10^{-4}
H B S - 1	0.337
H B S - 3	0.018
H B S - 4	0.260
H B S - 5	0.110
C p d - 5	0.010
ゼラチン	1.470.

【0220】

第10層(中感度緑感乳剤層)

E m - F	銀 0.42
---------	--------

E x M - 2	0. 084
E x M - 3	0. 012
E x M - 4	0. 005
E x Y - 3	0. 002
E x C - 6	0. 003
E x C - 7	0. 007
E x C - 8	0. 008
E x S - 7	1. 0 × 10 ⁻⁴
E x S - 8	7. 1 × 10 ⁻⁴
E x S - 9	2. 0 × 10 ⁻⁴
H B S - 1	0. 096
H B S - 3	0. 002
H B S - 5	0. 002
C p d - 5	0. 004
ゼラチン	0. 382.

【0221】

第11層（高感度緑感乳剤層）

E m - Z	銀	0. 95
E x C - 6		0. 002
E x C - 8		0. 010
E x M - 1		0. 014
E x M - 2		0. 023
E x M - 3		0. 023
E x M - 4		0. 005
E x M - 5		0. 040
E x Y - 3		0. 003
E x S - 7		8. 4 × 10 ⁻⁴
E x S - 8		5. 9 × 10 ⁻⁴
E x S - 9		1. 7 × 10 ⁻⁴

C p d - 3	0. 004
C p d - 4	0. 007
C p d - 5	0. 010
H B S - 1	0. 259
H B S - 5	0. 020
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 099
ゼラチン	0. 781。

【0222】

第12層(イエローフィルター層)

C p d - 1	0. 088
固体分散染料E x F - 2	0. 051
固体分散染料E x F - 8	0. 010
H B S - 1	0. 049
ゼラチン	0. 593。

【0223】

第13層(低感度青感乳剤層)

E m - N	銀 0. 12
E m - M	銀 0. 09
E m - L	銀 0. 50
E x C - 1	0. 024
E x C - 7	0. 011
E x Y - 1	0. 002
E x Y - 2	0. 956
E x Y - 4	0. 091
E x S - 1 0	8. 5 × 1 0 ⁻⁵
E x S - 1 1	6. 4 × 1 0 ⁻⁴
E x S - 1 2	8. 5 × 1 0 ⁻⁵
E x S - 1 3	5. 0 × 1 0 ⁻⁴
C p d - 2	0. 037

C p d - 3	0. 004
H B S - 1	0. 372
H B S - 5	0. 047
ゼラチン	2. 201。

【0224】

第14層（高感度青感乳剤層）

E m - X	銀	1. 22
E x Y - 2		0. 235
E x Y - 4		0. 018
E x S - 1 0		1. 5×10^{-4}
E x S - 1 3		2. 0×10^{-4}
C p d - 2		0. 075
C p d - 3		0. 001
H B S - 1		0. 087
ゼラチン		1. 156。

【0225】

第15層（第1保護層）

0. 07 μ mのヨウ臭化銀乳剤	銀	0. 28
U V - 1		0. 358
U V - 2		0. 179
U V - 3		0. 254
U V - 4		0. 025
F - 1 1		0. 0081
S C - 1		0. 078
E x F - 5		0. 0024
E x F - 6		0. 0012
E x F - 7		0. 0010
H B S - 1		0. 175
H B S - 4		0. 050

ゼラチン

2. 231。

【0226】

第16層（第2保護層）

H - 1	0. 400
B - 1 (直径 1. 7 μ m)	0. 050
B - 2 (直径 1. 7 μ m)	0. 150
B - 3	0. 050
SC - 1	0. 200
ゼラチン	0. 711.

【0227】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W - 1ないしW - 6、B - 4ないしB - 6、F - 1ないしF - 17及び、鉛塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0228】

有機固体分散染料の分散物の調製

第12層のE x F - 2を次 の方法で分散した。

E x F - 2のウェットケーキ (17. 6質量%の水を含む) 2. 800 kg

オクチルフェニルジエトキシメタンスルホン酸ナトリウム

(31質量%水溶液) 0. 376 kg

F - 15 (7%水溶液) 0. 011 kg

水 4. 020 kg

計 7. 210 kg

(NaOHでpH = 7. 2に調整)。

【0229】

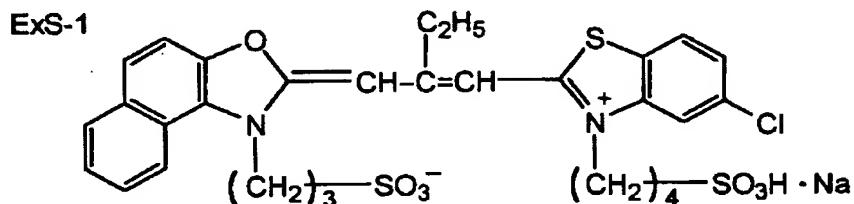
上記組成のスラリーをディゾルバーで攪拌して粗分散した後、アジテータミル LMK - 4を用い、周速10 m/s、吐出量0. 6 kg/min、0. 3 mm径のジルコニアビーズ充填率80%で分散液の吸光度比が0. 29になるまで分散し、固体微粒子分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0. 29 μ mであった。

同様にして、E×F-4、E×F-8の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.28 μm、0.49 μmであった。

以下、乳剤調製に使用した化合物および塗布試料作製において各層に用いた化合物を示す。

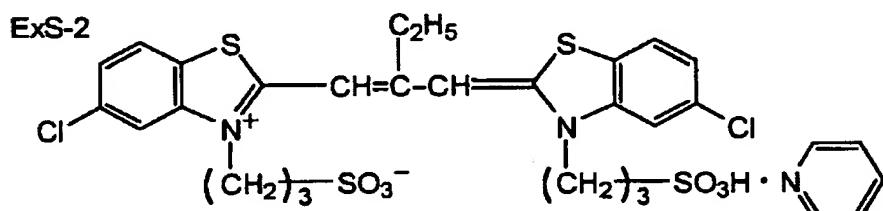
【0230】

【化10】



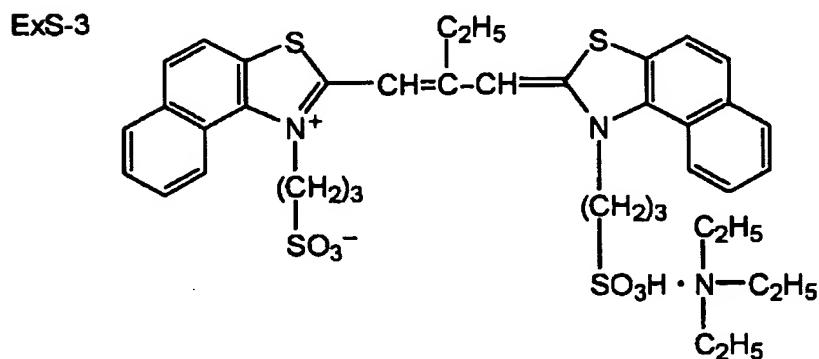
【0231】

【化11】



【0232】

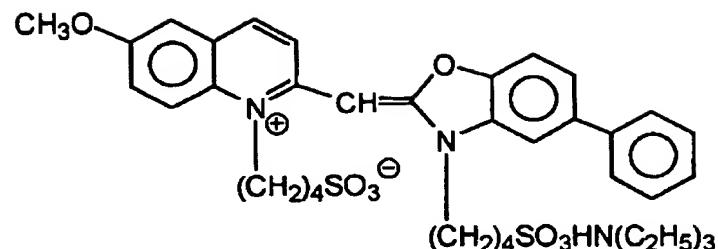
【化12】



【0233】

〔化 1 3 〕

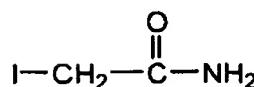
ExS-4



[0 2 3 4]

【化 1 4】

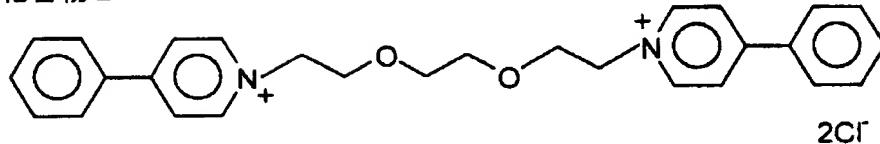
化合物 1



【0 2 3 5】

【化 1 5】

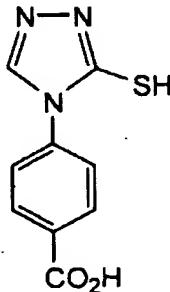
化合物 2



[0236]

【化 1 6】

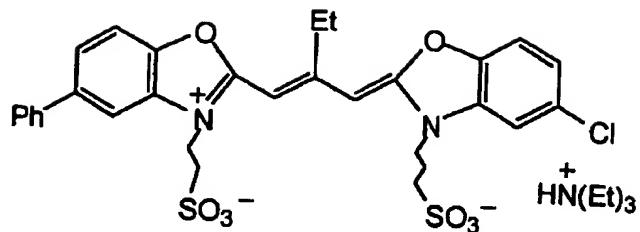
化合物 3



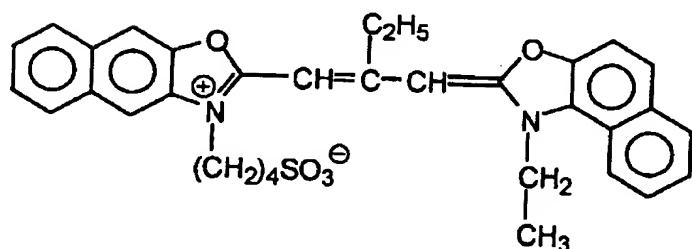
〔0237〕

【化17】

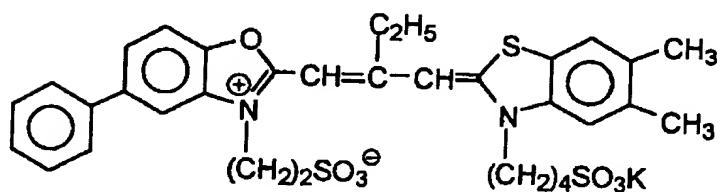
ExS-5



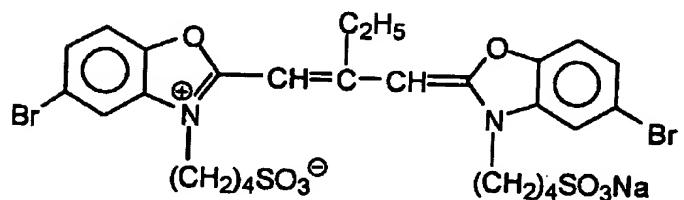
ExS-6



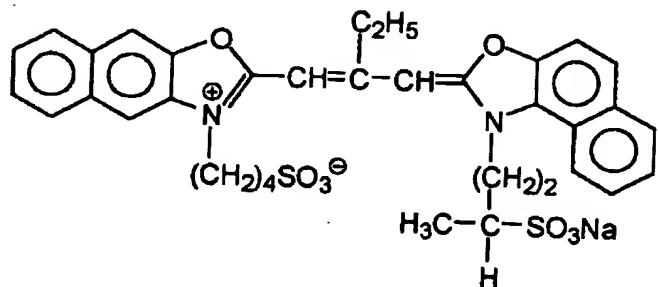
ExS-7



ExS-8



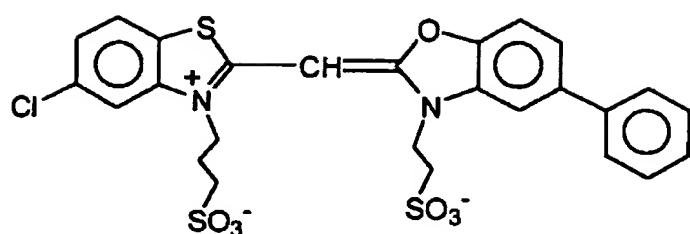
ExS-9



【0238】

【化18】

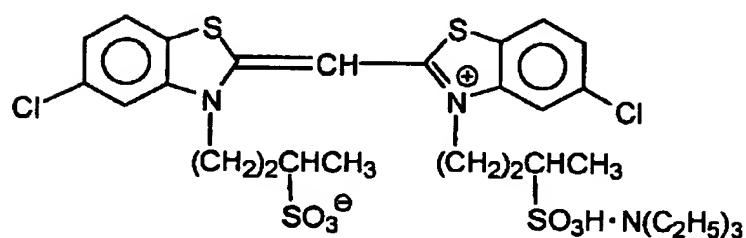
ExS-10



【0239】

【化19】

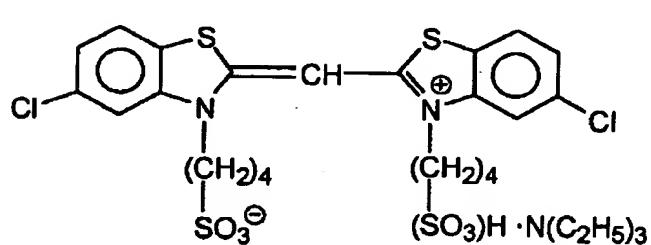
ExS-11



【0240】

【化20】

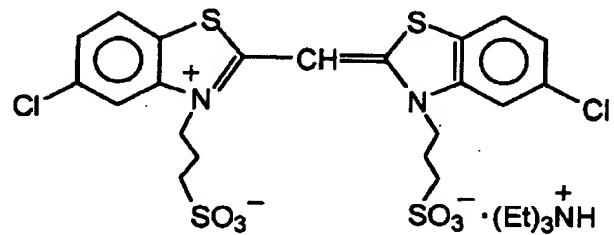
ExS-12



【0241】

【化21】

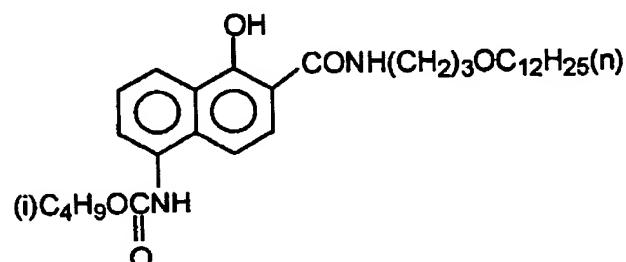
ExS-13



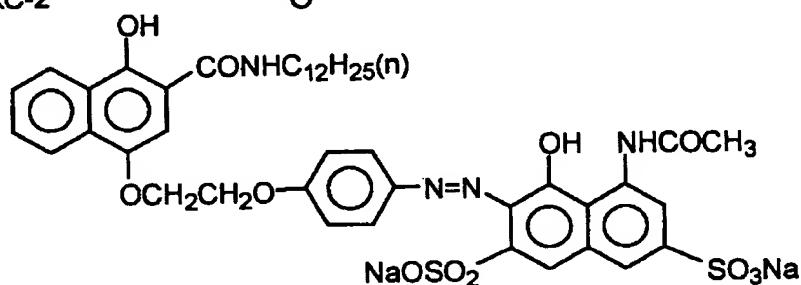
【0242】

【化22】

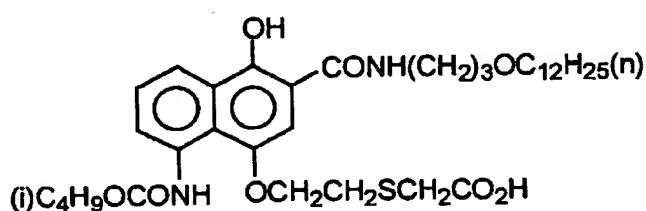
ExC-1



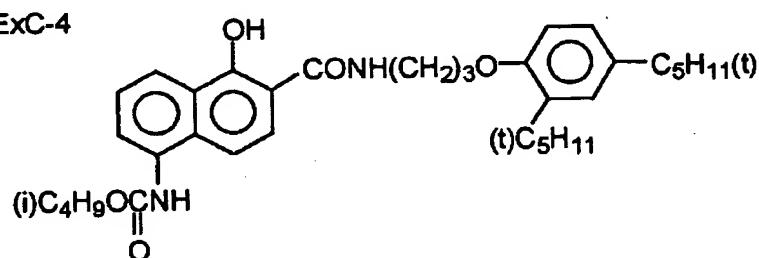
ExC-2



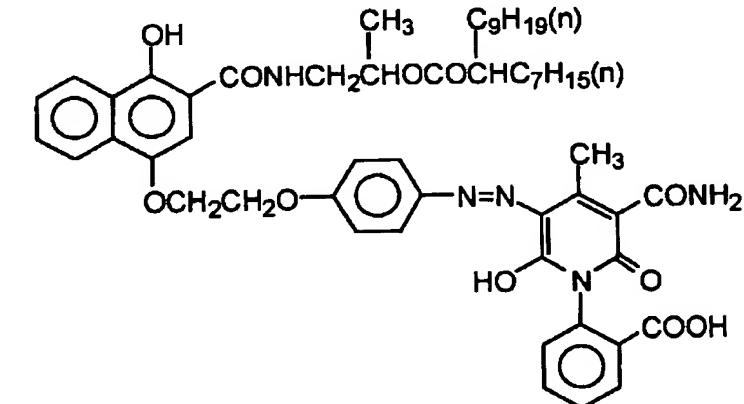
ExC-3



ExC-4



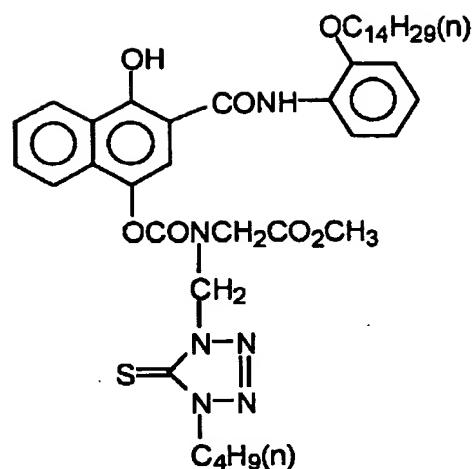
ExC-5



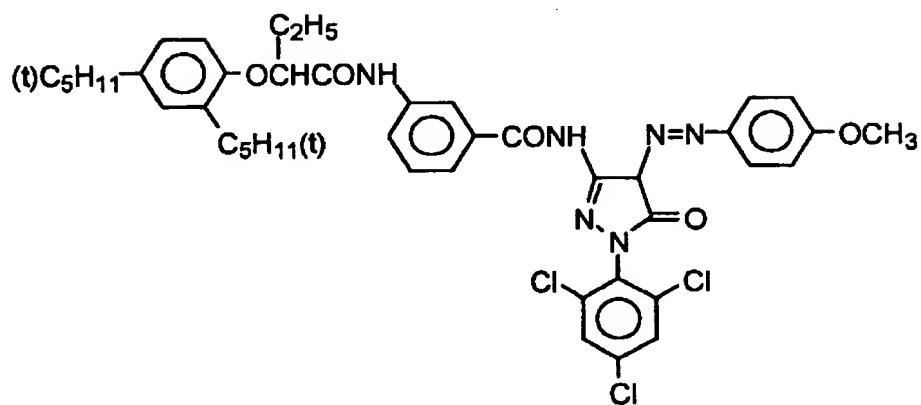
【0243】

【化23】

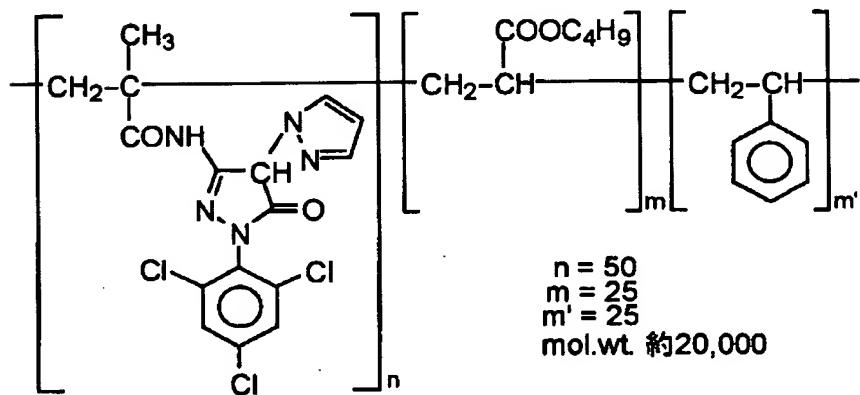
ExC-6



ExM-1



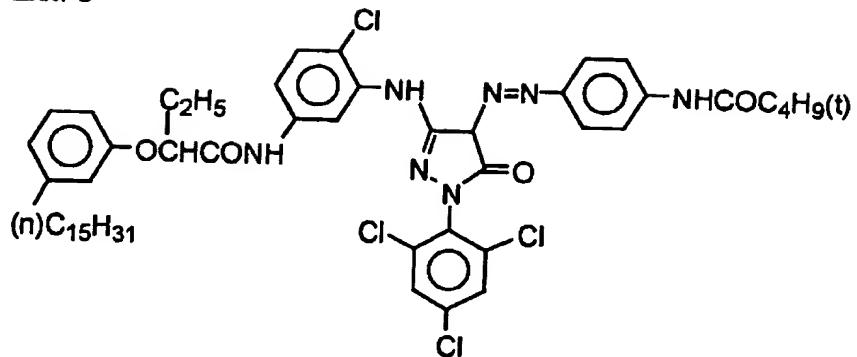
ExM-2



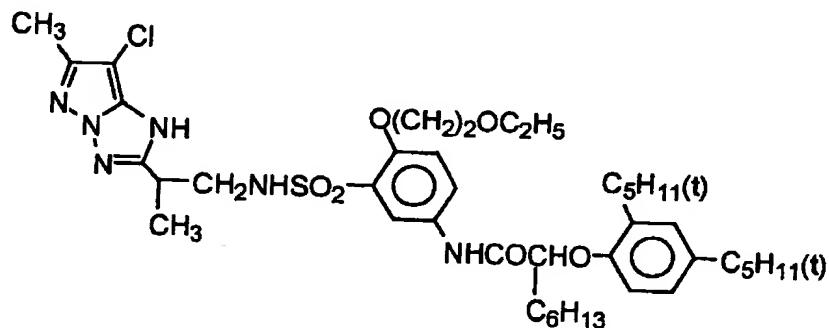
【0244】

【化24】

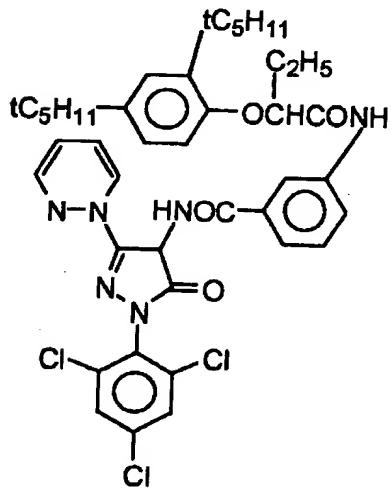
ExM-3



ExM-4



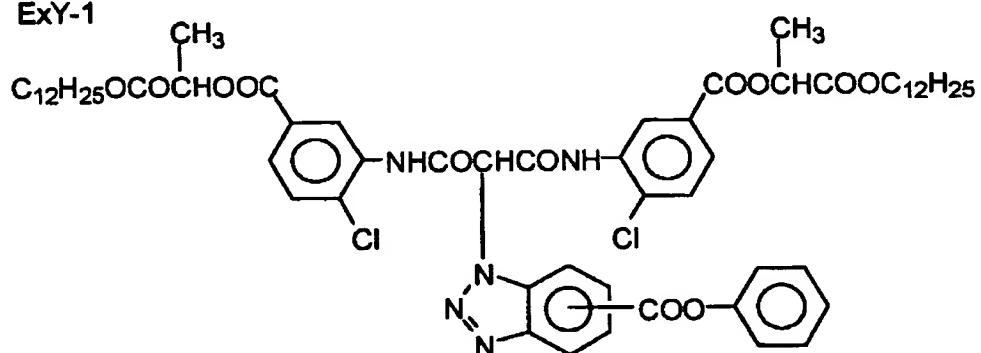
ExM-5



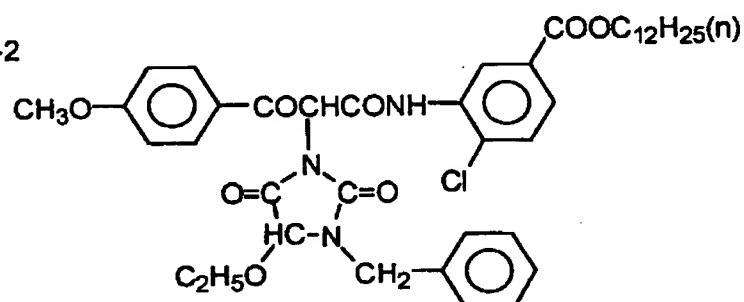
【0245】

【化25】

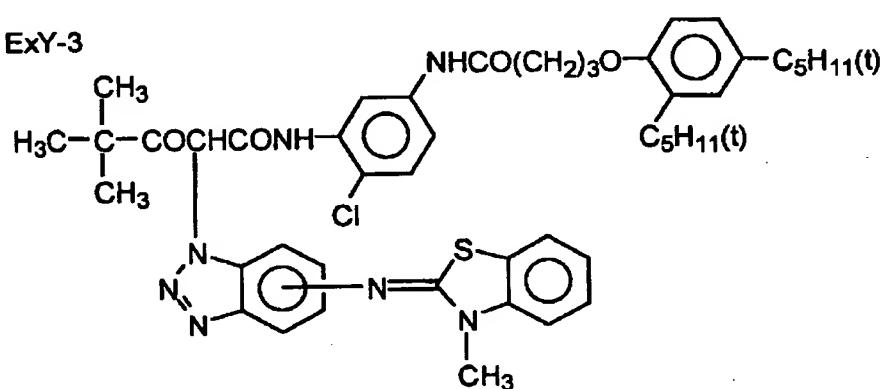
ExY-1



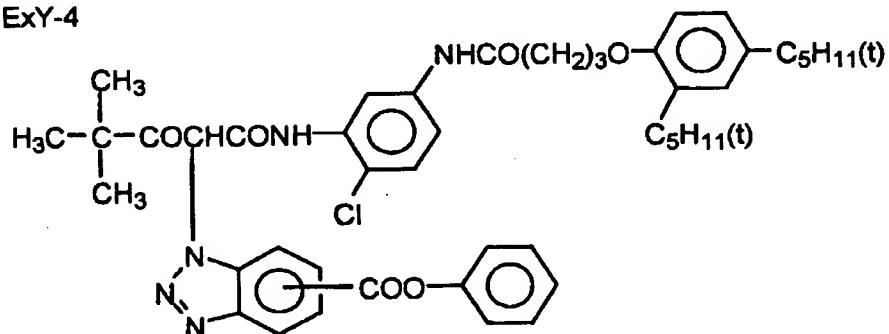
ExY-2



ExY-3



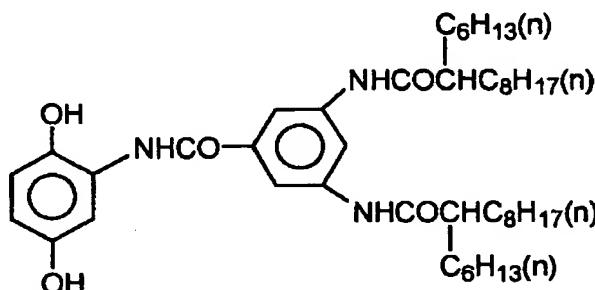
ExY-4



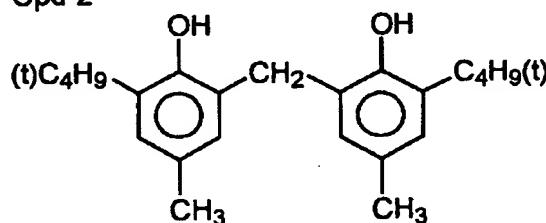
【0246】

【化26】

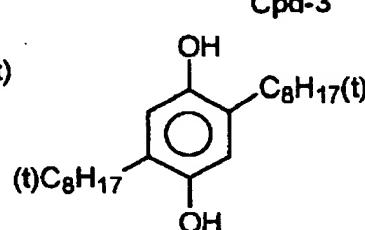
Cpd-1



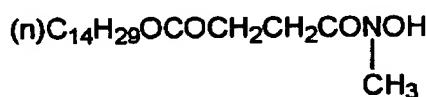
Cpd-2



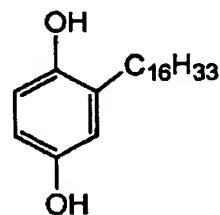
Cpd-3



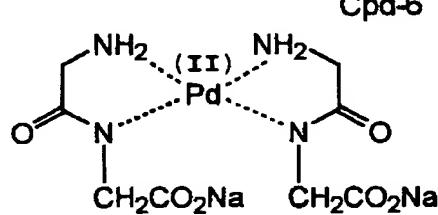
Cpd-4



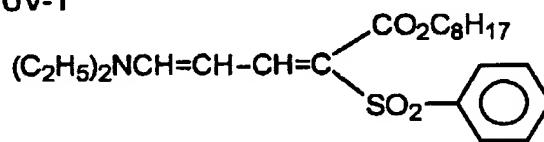
Cpd-5



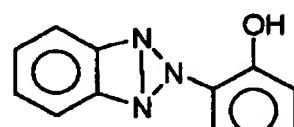
Cpd-6



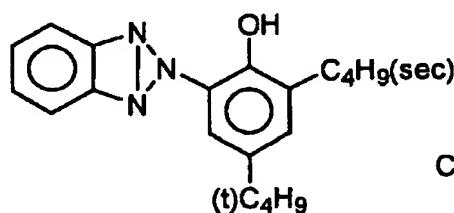
UV-1



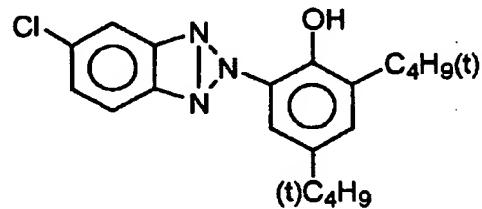
UV-2



UV-3

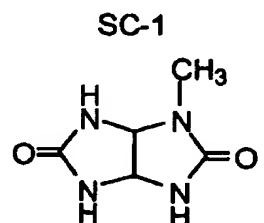
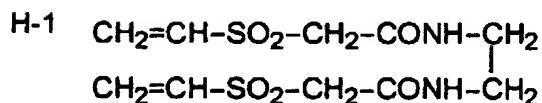
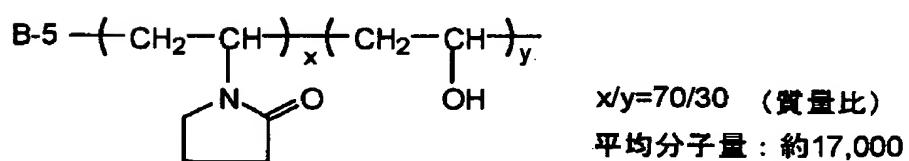
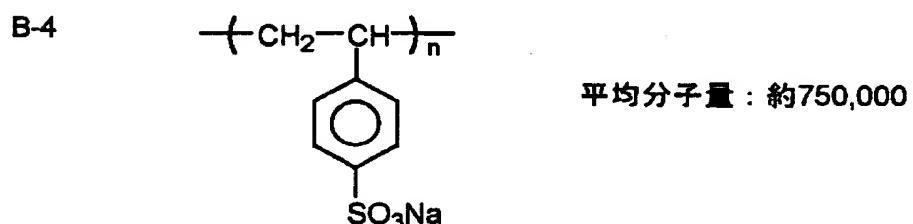
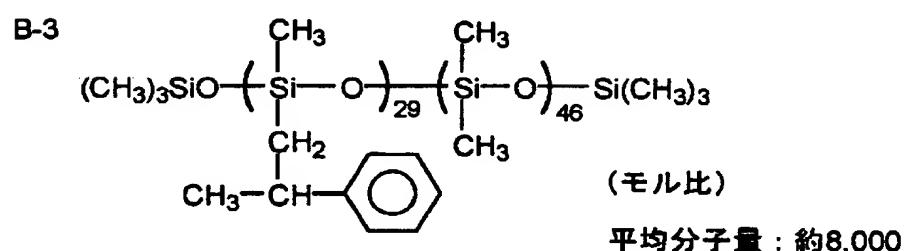
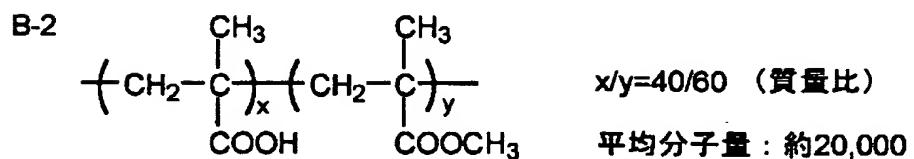
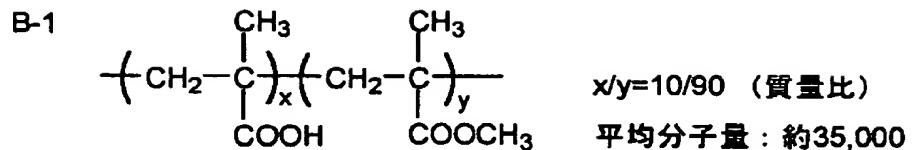


UV-4



【0247】

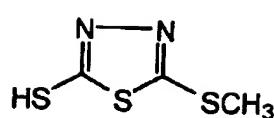
【化 2 7】



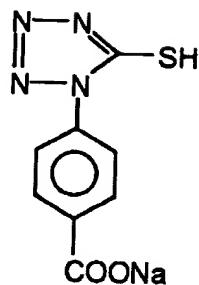
[0 2 4 8]

【化28】

F-1



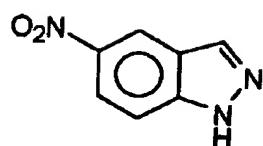
F-2



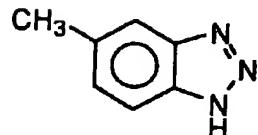
F-3



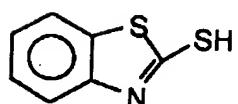
F-4



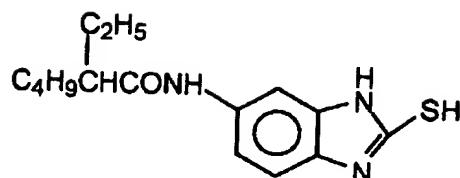
F-5



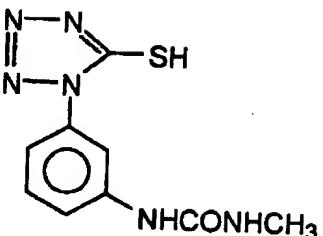
F-6



F-7



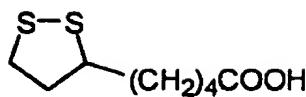
F-8



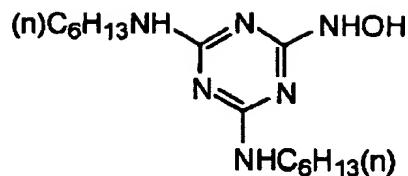
【0249】

【化29】

F-9



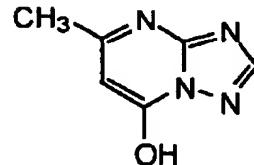
F-10



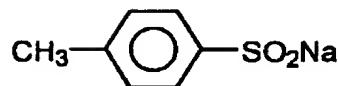
F-11



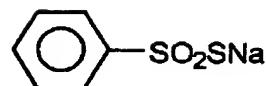
F-12



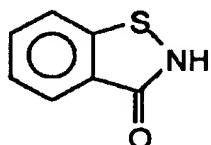
F-13



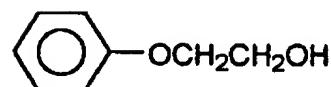
F-14



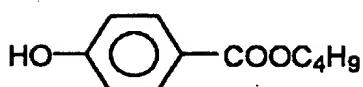
F-15



F-16

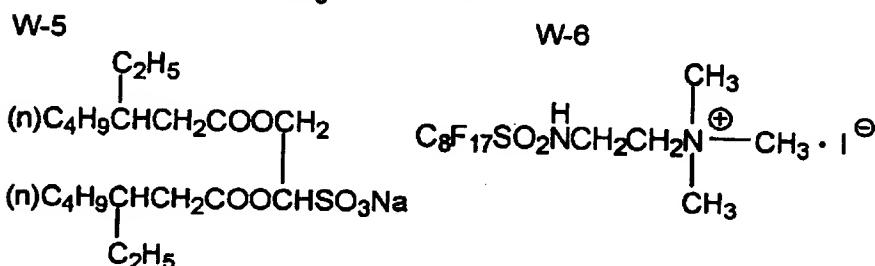
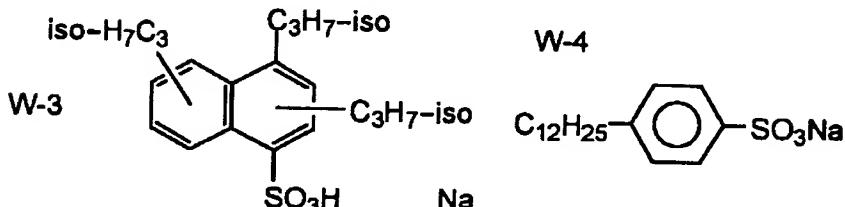
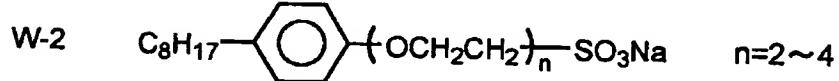
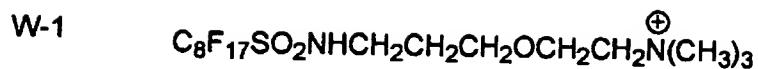


F-17



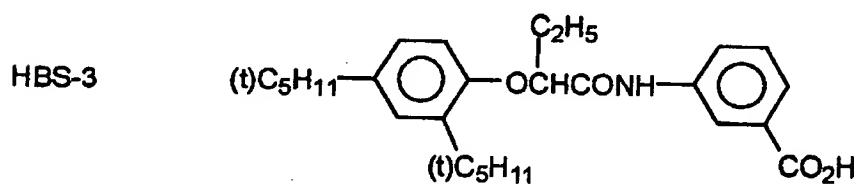
【0250】

【化30】

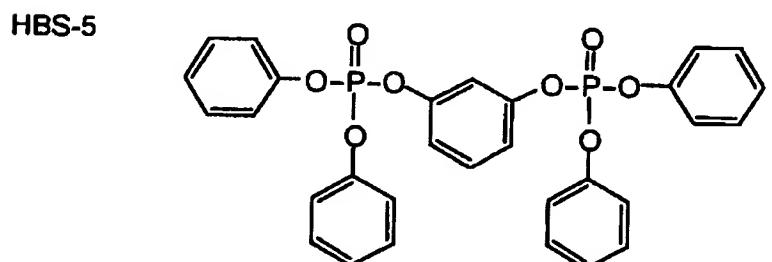


HBS-1 トリクロレジルホスフェート

HBS-2 ジーn-ブチルフタレート

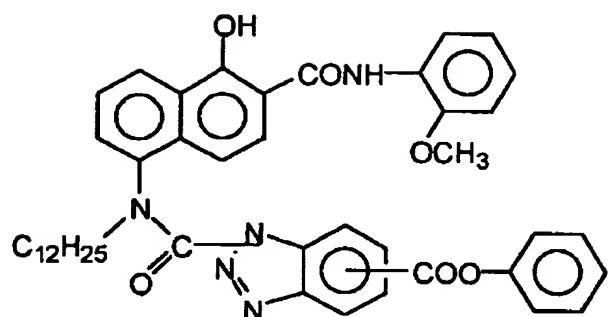


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

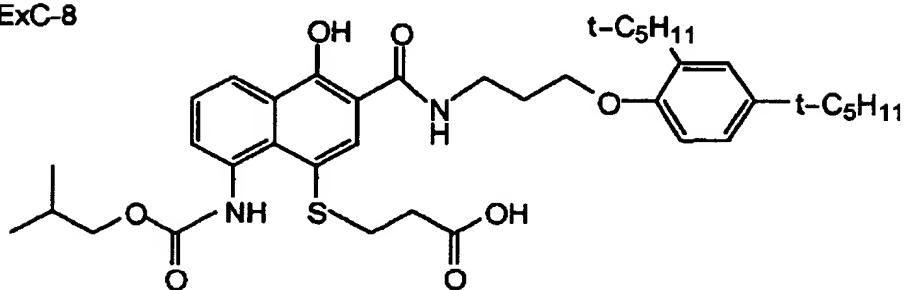


【化31】

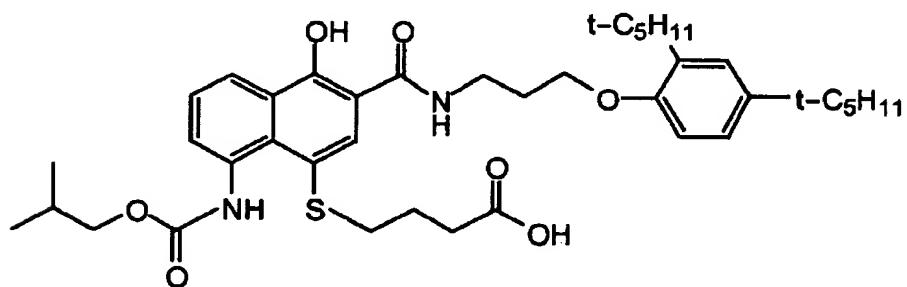
ExC-7



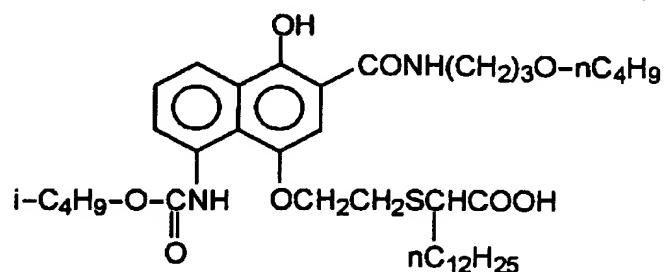
ExC-8



ExC-9



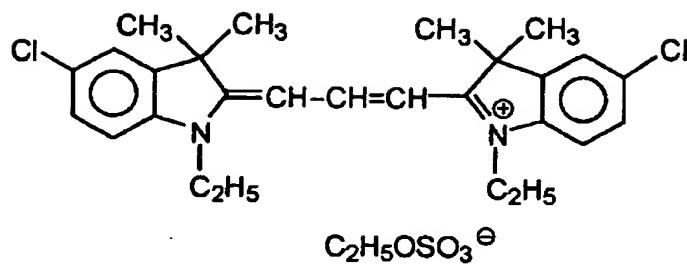
ExC-10



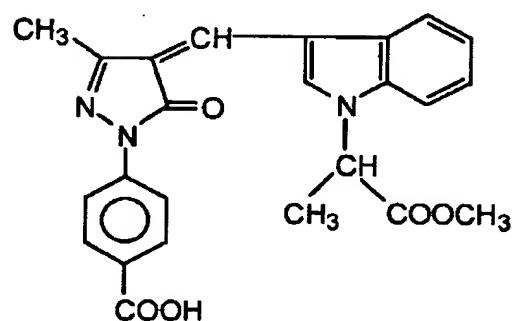
【0252】

【化32】

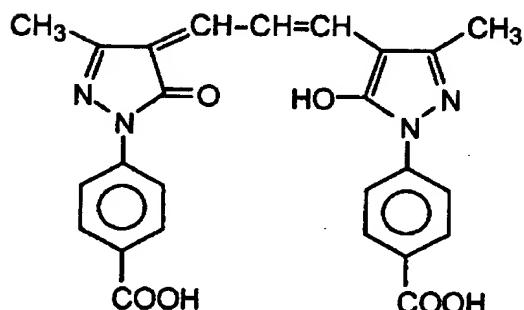
ExF-1



ExF-2



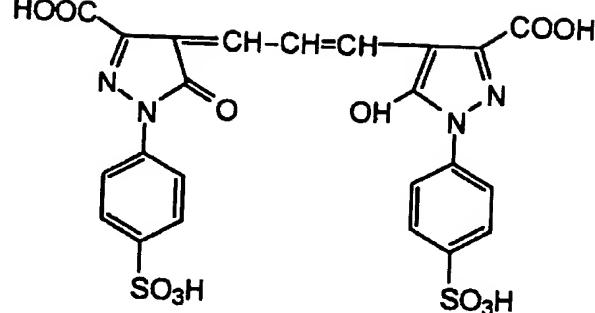
ExF-4



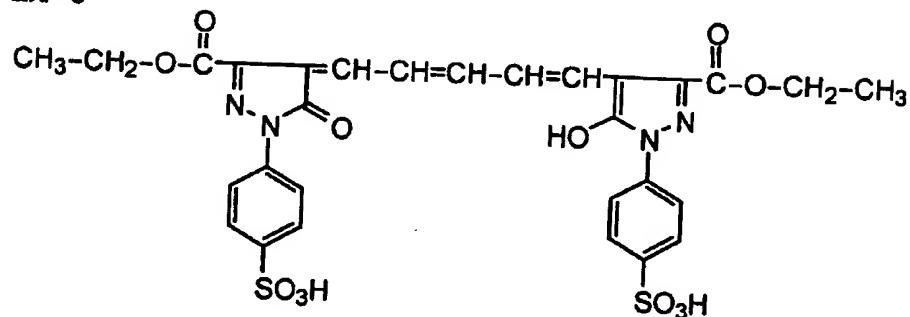
【0253】

【化33】

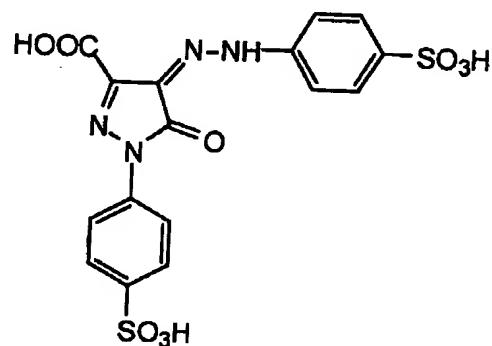
ExF-5



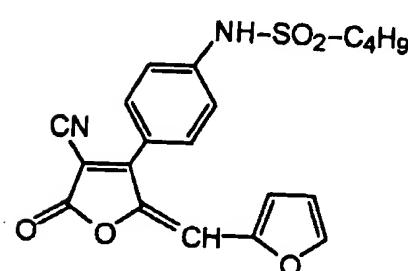
ExF-6



ExF-7



ExF-8



【0254】

このようにして作製した試料101に対して、第6、11、14層のハロゲン

化銀乳剤のみを、表3で示したように変更し、試料102を作製した。各試料のISO感度はJIS K 7614-1981に準じた方法によって求めた。この結果に加えて各層の相対感度値を試料101を基準に求めた結果を併せて表3に示す。本発明の乳剤を使用した102において、101から感度の向上が見られる。

【0255】

相対感度は、上記ISO写真感度の測定方法から求めている。かぶりをイエロー濃度、マゼンタ濃度およびシアン濃度の最小値 (DY_{min} , DM_{min} , DC_{min}) で定義し、各感色性層の感度は DY_{min} , DM_{min} , DC_{min} より各々0.15高い濃度を与える露光量の逆数の対数で定義し、試料102の感度を試料101の値を基準100とした相対値で表した。

【0256】

【表3】

表 3 乳剤構成と感度						
試料 No.	第6層 乳剤	第11層 乳剤	第14層 乳剤	ISO 感度	相対感度 (赤)	相対感度 (青)
101	Em-Y	Em-Z	Em-X	1400	100	100
102	Em-2	Em-3	Em-1	1600	130	122
					114	本発明用感材

【0257】

次に、下記のサンプル樹脂でレンズ付き包装ユニットを成型し、試料101と102を装填してレンズ付き写真感光材料包装ユニットを得た。

【0258】

図1に作成したレンズ付きフィルムユニットの斜視図を示す。次にカートリッジの成型、ユニットの組み立てについて説明する。図1に示す前カバー4、本体基部3、後カバー5と呼ぶ3つの部材を、ホットランナー型の金型でそれぞれ成型した。本体に詳述しない他の部品を組み込み、前カバーを組み込んだ後、前述で作製した試料101、102を装填し、最後に裏カバーを組みレンズ付き感光材料包装ユニットを作製、ついで、アルミ箔とポリエチレンフィルムをラミネートして出来た包装フィルムを用い、別途供給される説明用の台紙とともに包装機で包装した。包装は良く知られているピロー包装で3方熱用溶着シールで袋状にし、外気の侵入を防いだ密封包装である。

【0259】

サンプル樹脂1から21を下記の方法で作製し、成型した部材を組み込み、包装したレンズ付き感光材料包装ユニットの写真性試験を行った。樹脂は、前カバー4、本体基部3、後カバー5に使用し成型した。

【0260】

以下の製法により、サンプル樹脂を作製した。尚、サンプル樹脂作製で使用した押出機はスクリュー径 $\phi 100\text{ mm}$ 、 $L/D = 28$ 、ベント式1軸押出機で押出温度は 230°C である。

【0261】

(サンプル樹脂1の調製)

カーボンマスターbatchの製法については、特開平6-130565の実施例で記載されている公知の方法で行われる。アセトアルデヒドガス平衡吸着量1.5mg/g、pH8.0、平均粒径24nmのカーボンブラックを49質量%とステアリン酸亜鉛を1質量%とPSナチュラル樹脂50%を混合しバンパリーミキサーで混練し、ミキシングロールを経て角状の高濃度カーボン含有樹脂とした。次に、その高濃度カーボン含有樹脂49質量%とPSナチュラル樹脂48.5質量%と前記化合物S-8 1.5質量%とステアリン酸亜鉛1質量%を混合

しベント式押出機で溶融・混練し円筒状のカーボンマスターbatch M1を作製した。カーボンマスターbatch M1とPSナチュラル樹脂を1:35に混合し押出機で1回押出たサンプル樹脂1を得た。

【0262】

(サンプル樹脂2の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、カーボンマスターbatch M1においてアセトアルデヒドガス平衡吸着量2.1mg/g、pH7.5、平均粒径16nmのカーボンブラックを使用しカーボンマスターbatch M2を調製した以外同様の調製を行い、サンプル樹脂2を得た。

【0263】

(サンプル樹脂3の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、前記化合物S-1を使用する以外同様の調製を行い、サンプル樹脂3を得た。

(サンプル樹脂4の調製)

上記サンプル樹脂2の製法で、前記化合物S-1を使用する以外同様の調製を行い、サンプル樹脂4を得た。

【0264】

(サンプル樹脂5の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で5回押し出し再生し、サンプル樹脂5を得た。

(サンプル樹脂6の調製)

上記サンプル樹脂2をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押し出し再生し、サンプル樹脂6を得た。

【0265】

(サンプル樹脂7の調製)

上記サンプル樹脂3をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押し出し再生し、サンプル樹脂7を得た。

(サンプル樹脂8の調製)

上記サンプル樹脂4をサンプル樹脂5と同様に押出機で5回押し出し再生し、サン

プル樹脂8を得た。

【0266】

(サンプル樹脂9の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂M1を1/30追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂9を得た。

(サンプル樹脂10の調製)

上記サンプル樹脂2をサンプル樹脂2作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスターバッチ樹脂M1を1/30追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂10を得た。

【0267】

(サンプル樹脂11の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、カーボンブラックがアセトアルデヒドガス平衡吸着量0.6mg/g、平均粒径28nmであるカーボンマスターバッチを使用すること以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、本カーボンマスターバッチ樹脂を1/30追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂11を得た。

【0268】

(サンプル樹脂12の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、カーボンブラックがアセトアルデヒドガス平衡吸着量3.2mg/g、平均粒径12nmであるカーボンマスターバッチを使用すること以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、本カーボンマスターバッチ樹脂を1/30追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂12を得た。

【0269】

(サンプル樹脂13の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、押出しの熱分解により減少した前記化合物S-8を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂13を得た。

【0270】

(サンプル樹脂14の調製)

上記サンプル樹脂3をサンプル樹脂3作製時と同じ押出機で4回押出した後、押出しの熱分解により減少した前記化合物S-1を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂14を得た。

【0271】

(サンプル樹脂15の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、酸化防止剤S-26を使用する以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、押出しの熱分解により減少した前記化合物S-26を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂15を得た。

【0272】

(サンプル樹脂16の調製)

上記サンプル樹脂1の製法で、前記化合物S-12を使用する以外同様の調製を行った樹脂を得て、この樹脂をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、押出しの熱分解により減少した前記化合物S-12を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂16を得た。

【0273】

(サンプル樹脂17の調製)

上記サンプル樹脂1をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスター・バッチ樹脂M1を1/30と押出しの熱分解により減少した前記化合物S-8を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂17を得た。

【0274】

(サンプル樹脂18の調製)

上記サンプル樹脂2をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスター・バッチ樹脂M2を1/30と押出しの熱分解により減少した前記化合物S-8を減少量分追加添加し、押出機で1回押出し再生し、サンプル樹脂18を得た。

【0275】

(サンプル樹脂19の調製)

上記サンプル樹脂3をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスター バッチ樹脂M1を1/30と押し出しの熱分解により減少した前記化合物S-1を減少量分追加添加し、押出機で1回押し出し再生し、サンプル樹脂19を得た。

【0276】

(サンプル樹脂20の調製)

上記サンプル樹脂4をサンプル樹脂1作製時と同じ押出機で4回押出した後、カーボンマスター バッチ樹脂M2を1/30と押し出しの熱分解により減少した前記化合物S-1を減少量分追加添加し、押出機で1回押し出し再生し、サンプル樹脂20を得た。

【0277】

(サンプル樹脂21の調製)

上記サンプル樹脂14作製時と同様に押出機で4回押出した後、カーボンマスター バッチ樹脂M2を1/30と押し出しの熱分解により減少した前記化合物S-1を減少量分追加添加し、押出機で1回押し出し再生し、サンプル樹脂21を得た。以上サンプル樹脂1~21の内容の一覧を表4に示す。ここで吸着剤(カーボンブラック)の吸着剤としての吸着能力を前記アセトアルデヒドガスの平衡吸着量で示した。

【0278】

【表4】

表 4 包装ユニット使用樹脂の内容
*糊掛け部が再生時の添加

	サンプル樹脂N.O.																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
吸着剤能力 (mg/g)	1.5	2.1	1.5	2.1	1.5	2.1	1.5	2.1	0.6	3.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1	1.5	2.1	1.5	
添加化合物 分子量	S-8 (341)	S-1 (341)	S-1 (531)	S-8 (341)	S-1 (531)	S-1 (341)	S-8 (341)	S-8 (531)	S-8 (341)	S-8 (341)	S-8 (341)	S-1 (341)	S-26 (220)	S-12 (359)	S-8 (341)	S-8 (341)	S-1 (531)	S-1 (531)	S-1 (531)		
押し出し履歴 (回数)	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
再生時追添 吸着剤能力 (mg/g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	0.6	3.2	-	-	-	1.5	2.1	1.5	2.1	
再生時 追添化合物 分子量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S-9 (341)	S-1 (531)	S-12 (220)	S-8 (341)	S-3 (341)	S-1 (531)		
備考	比較 比例用	本発明用	本発明用	本発明用	本発明用	本発明用	本発明用	本発明用	本発明用												

次にこれらサンプル樹脂で成型したレンズ付き包装ユニットに試料101, 102を装填した42種のレンズ付き感光材料包装ユニットの写真性試験を行った。

【0280】

具体的にはこれらレンズ付きユニットについて、ただちに下記現像処理を施したものと、温度45°C 温度60%の雰囲気下に30日放置した後包装袋を開封し、ユニットからフィルムを取り出した後現像処理したものとの最小濃度の差(△かぶり)を確認した。値が小さいものほど写真性能上の劣化が小さく、好ましい。

【0281】

現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出するように改造を行った。このFP-360Bは公開技法94-4992号(社団法人発明協会発行)に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0282】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分5秒	37.8°C	20 mL	11.5L
漂白	50秒	38.0°C	5 mL	5L
定着(1)	50秒	38.0°C	—	5L
定着(2)	50秒	38.0°C	8 mL	5L
水洗	30秒	38.0°C	17 mL	3L
安定(1)	20秒	38.0°C	—	3L
安定(2)	20秒	38.0°C	15 mL	3L
乾燥	1分30秒	60.0°C		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24枚撮り1本相当)。

【0283】

安定液及び定着液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量

、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0284】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0285】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		

鉄アンモニウム一水塩	1 1 3	1 7 0
臭化アンモニウム	7 0	1 0 5
硝酸アンモニウム	1 4	2 1
コハク酸	3 4	5 1
マレイン酸	2 8	4 2
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0.

【0286】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液

(p H 6. 8)。

【0287】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 m L	720 m L
イミダゾール	7	2 1
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	1 5
メタンスルフィン酸アンモニウム	1 0	3 0
エチレンジアミン四酢酸	1 3	3 9
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H [アンモニア水、酢酸で調整]	7. 4	7. 4 5.

【0288】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/Lと硫酸ナトリウム150 mg/Lを添加した。この液のp Hは6.5~7.5の範囲にあった。

【0289】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0. 03	
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0. 2	
(平均重合度 10)		
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0. 10	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 05	
1, 2, 4-トリアゾール	1. 3	
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1- イルメチル) ピペラジン	0. 75	
水を加えて	1. 0 L	
pH	8. 5。	

4 2種のレンズ付きユニットについてのイエロー濃度、マゼンタ濃度およびシアン濃度の最小値の差を表5に示した。

【0290】

【表5】

写真感光 材料No. (ISO感度)	サンプル樹脂No.												*網掛け部が本発明レンズ付きユニット							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
101 (1400)	R	0.03	0.03	0.03	0.04	0.15	0.15	0.14	0.16	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	G	0.04	0.04	0.04	0.04	0.17	0.18	0.16	0.19	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	B	0.03	0.03	0.03	0.03	0.13	0.14	0.13	0.14	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
102 (1600)	R	0.05	0.06	0.04	0.05	0.25	0.26	0.22	0.27	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.07	0.04	0.06	0.03	0.04
	G	0.06	0.07	0.06	0.06	0.29	0.31	0.28	0.31	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.08	0.05	0.06	0.04	0.06	0.04
	B	0.04	0.05	0.04	0.05	0.21	0.24	0.21	0.18	0.04	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03

【0291】

表5から分かるように、写真感光材料101のような高アスペクト比乳剤で高感度化した感光材料を用いると、サンプル樹脂1~4のようなバージン樹脂を用いても保存経時にカブリを生じる。サンプル樹脂5~8のような再生樹脂での保存カブリの悪化は写真感光材料101を用いた試料でも見られるが、高アスペクト比乳剤使用の102では更に顕著である。

【0292】

しかしながら本発明のサンプル樹脂9~21を写真感光材料102に組み合わせたレンズ付きユニットでは、この問題が改善されていることが明らかであり、再生樹脂であってもバージン樹脂からの保存性悪化の少ない高感度なレンズ付きユニットを提供できる。

【0293】

まずサンプル樹脂9~12では、再生時に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質としてカーボンブラックを添加することで改善が見られるが、アセトアルデヒドガスの平衡吸着量が2mg/g以上であるサンプル樹脂12で特に改良効果が大きい。

またサンプル樹脂13~16では再生時に一般式(TS-I)、(TS-II)のいずれかで表される化合物の添加で改善しているが、化合物の分子量が300以上である13、14、および16では分子量が300に達しない15に対して改良効果が大きい。

【0294】

更に再生時にカーボンブラックと、一般式(TS-I)、(TS-II)のいずれかで表される化合物を両方用いることが特に好ましいことが、サンプル樹脂17~21の結果から明らかである。

【0295】

(実施例2)

実施例1の試料102において、乳剤層にハロゲン化銀乳剤E m-B~D、F~J、L~Oを表6のような銀量で使用することにより、各ISO感度を持つ試料201から試料206を作製した。

【0296】

【表6】

表 6

試料 ナンバー	201	202	203	204	205	206	102
ISO 感度	100	200	400	500	640	800	1600
第4層	D 0.64	D 0.67	D 0.64	D 0.44 C 0.35	D 0.46 C 0.39	D 0.50 C 0.42	D 0.47 C 0.57
第5層	C 0.76	C 0.82	C 0.87	B 0.88	B 0.90	B 0.93	B 0.63
第6層	B 1.51	B 1.70	B 0.79 B 0.79	B 1.20	B 1.25	B 1.29	Em-2 1.27
第8層	R 0.54	R 0.55	R 0.59	Q 0.30	Q 0.30	Q 0.31	J 0.40
第9層	H 0.2 I 0.31	H 0.30 I 0.32	H 0.39 I 0.39	H 0.18 G 0.27 I 0.48	H 0.20 G 0.30 I 0.45	H 0.22 G 0.45 I 0.31	H 0.23 G 0.15 I 0.26
第10層	H 0.31	H 0.41	G 0.23 H 0.23	G 0.30 H 0.18	G 0.41	G 0.40	F 0.42
第11層	G 0.86	G 0.90	G 0.47 F 0.47	F 0.83	F 0.85	F 0.87	Em-3 0.95
第13層	N 0.12 M 0.23	N 0.10 M 0.28	N 0.16 M 0.21 L 0.05	N 0.16 M 0.19 L 0.22	N 0.15 M 0.20 L 0.24	N 0.13 M 0.12 L 0.39	N 0.12 M 0.09 L 0.50
第14層	L 0.72	L 0.75	L 0.79	P 0.50 L 0.40	P 0.80 L 0.10	P 0.91	Em-1 1.22

【0297】

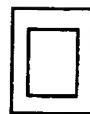
次に、実施例1で成型したと同じレンズ付き包装ユニットに201から206を装填し、写真性試験を行った。評価方法は実施例1と同じ評価を実施して保存前後の最小濃度値の差で評価することとした。マゼンタ濃度で代表させた結果を表7に示す。

【0298】

【表7】

試料 ナガバ - 感度	150	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
201	100	0.03	0.04	0.03	0.02	0.05	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02
202	200	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02
203	400	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.06	0.04	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01
204	500	0.03	0.04	0.02	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.07	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
205	640	0.03	0.03	0.03	0.02	0.13	0.12	0.10	0.09	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02
206	800	0.04	0.02	0.02	0.02	0.24	0.21	0.19	0.19	0.06	0.06	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.04	0.04	0.03	0.02
102	1600	0.06	0.07	0.06	0.06	0.29	0.31	0.28	0.31	0.07	0.07	0.07	0.05	0.07	0.06	0.08	0.06	0.06	0.04	0.06	0.04	0.06

本発明の好ましい性状



【0299】

表7に示されたように、ISO感度640以上の試料は、再生樹脂を使用することでカブリ変動が非常に大きいが、640以下の試料は、カブリ変動の影響が小さいことが判る。再生樹脂にカーボンブラックや発生を抑制する化合物を追加添加することでカブリ変動の減少が見られ、各々単独でも効果があり好ましいが、両方を追加添加することがより好ましいことが判る。

【0300】

カーボンブラックは、アルデヒドガス平衡吸着量が2mg/g以上が好ましいこと、化合物の分子量が300以上であることが好ましいことが判る。

【0301】

(実施例3)

実施例2で作製した試料204で第4、5、6、8、9、10、11、13、14層の乳剤量を変えることで銀の含有量を変え、表8のように試料301から313を得た。

この時、所望のISO感度、膜厚となるように各層の銀の含有量、ゼラチン量を変更した。

【0302】

試料301から313を実施例1と同じサンプル樹脂を使用したレンズ付き感光材料包装ユニットに装填し、実施例2同様の写真性評価を行い、カブリ変動を確認した。測定結果を表8に示す。

【0303】

【表8】

表 8

試料 ガバ ン		電 子 ニ ブ ル 樹 脂 別 の カ ブ リ 差																					
銀量 g/m ²	ISO 感度 μm	膜厚 μm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
301	4.52	400	21.8	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	
302	5.01	400	21.8	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	
303	5.95	500	21.9	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
304	6.03	500	21.9	0.02	0.03	0.03	0.02	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.06	0.05	0.06	0.04	0.07	0.05	0.07	0.05	0.03	0.02	
305	6.90	500	21.9	0.04	0.02	0.02	0.02	0.16	0.15	0.15	0.14	0.09	0.07	0.08	0.06	0.08	0.06	0.09	0.05	0.03	0.03	0.02	
306	7.72	500	21.9	0.03	0.02	0.02	0.02	0.19	0.19	0.18	0.18	0.11	0.08	0.10	0.08	0.10	0.07	0.11	0.06	0.04	0.05	0.03	
307	8.12	500	21.9	0.03	0.03	0.02	0.03	0.24	0.24	0.23	0.23	0.15	0.12	0.15	0.10	0.14	0.10	0.19	0.09	0.05	0.04	0.04	
308	9.03	500	21.9	0.04	0.03	0.03	0.03	0.31	0.31	0.36	0.30	0.30	0.21	0.18	0.28	0.17	0.24	0.15	0.22	0.16	0.10	0.08	
309	9.95	500	21.9	0.03	0.03	0.02	0.02	0.48	0.42	0.41	0.41	0.34	0.30	0.35	0.27	0.33	0.27	0.32	0.25	0.21	0.18	0.15	
310	6.90	640	21.9	0.03	0.02	0.02	0.02	0.21	0.20	0.19	0.19	0.12	0.10	0.10	0.09	0.12	0.07	0.11	0.13	0.04	0.03	0.02	
311	6.90	640	23.4	0.03	0.02	0.02	0.02	0.21	0.20	0.19	0.19	0.12	0.09	0.10	0.09	0.14	0.07	0.11	0.08	0.04	0.03	0.02	
312	7.72	800	23.8	0.03	0.02	0.02	0.02	0.22	0.20	0.20	0.21	0.12	0.09	0.15	0.08	0.12	0.07	0.11	0.08	0.04	0.03	0.02	
313	10.21	500	21.9	0.05	0.04	0.04	0.04	0.59	0.51	0.49	0.49	0.55	0.55	0.57	0.48	0.58	0.56	0.56	0.54	0.48	0.48	0.49	

〔0304〕

本発明の好ましい性質

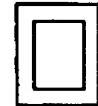


表8に示されたように、銀の含有量が、 6 g/m^2 以上の試料は再生樹脂を使用することでカブリ変動が非常に大きいが、それよりも小さい試料は、カブリ変動の影響は小さい。

銀の含有量が、 $6\sim10\text{ g/m}^2$ の試料について、実施例1同様にカーボンブラックや有害ガスの発生を抑制する化合物を追加添加することでカブリ変動が小さくなることが判った。

【0305】

(実施例4)

実施例3で作製した試料303で、各層のゼラチン量を変えることにより、表9のような膜厚が異なる試料401から414を得た。

所望のISO感度、銀量となるように各層の銀の含有量を変更した。

【0306】

試料401から414を実施例1と同じサンプル樹脂を使用したレンズ付き感光材料包装ユニットに装填し、実施例2同様の写真性評価を行いカブリ変動を確認し、さらにカブリのムラを確認した。

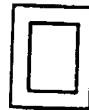
カブリのムラは、処理後のサンプルを目視で確認した。測定結果を表9に示す。

【0307】

【表9】

9

◎：0.03 以上のカブリ上昇有り。カブリムラ発生無し
○：0.03 以上のカブリ上昇有り。カブリムラ発生無し
×：カブリ上昇有りカブリムラ発生有り



本発明の好ましい態様

表9に示されたように、再生樹脂を使用することで全てのサンプルで僅かにカブリの上昇が見られる。膜厚22μm以下のサンプルは、均一にカブリの上昇が見られるが、22μm以上のサンプルは、カブリがムラ状になり好ましくはない。カーボンブラックや有害ガスの発生を抑制する化合物を追加添加することで22μm以上のサンプルでもカブリの上昇が均一になることが判った。

【0309】

(実施例5)

実施例1、2、3、4で作製した試料において、支持体の三酢酸セルロースフィルムの代わりに、特開平10-293373号の実施例3に使用されている支持体を用い、APSフォーマット、カートリッジとした。サンプル樹脂1から21を富士フィルム（株）製写ルンですスーパーEye800Flash25のボディーに使用し評価を行ったところ、実施例1、2、3、4全てにおいて同様の結果を得た。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の感光材料包装体の1例であるレンズ付きフィルムユニットの分解斜視図である。

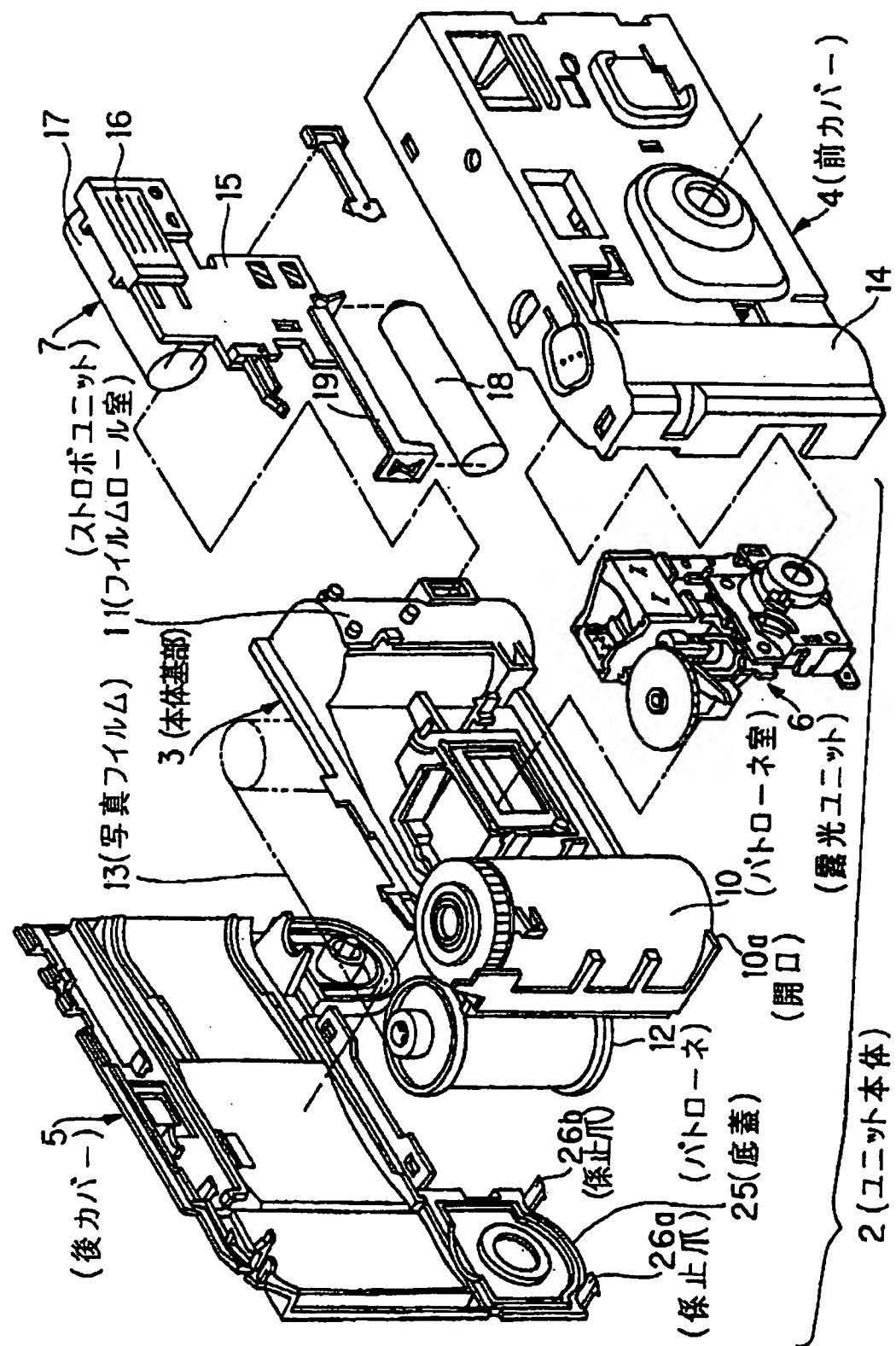
【符号の説明】

- 2 フィルムユニット本体
- 3 本体基部
- 4 前カバー
- 5 後カバー
- 6 露光ユニット
- 10 パトローネ室
- 11 フィルムロール室
- 12 パトローネ
- 13 写真フィルム

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再生樹脂のプラスチック材料部材への利用用途を拡大するため、再生樹脂での有害物質、特にガス化した有害物質を吸着または発生を抑制する物質を使用し、写真感光材料、特に、高感度フィルムの写真感光材料に悪影響を与えない成型品を用いた感光材料包装体を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ1層以上の赤、緑及び青感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料が、熱可塑性の再生樹脂を使用するプラスチック材料部材と共に通の気相雰囲気下に配置され、密閉されてなる感光材料包装体において、該感光性乳剤層の1層以上に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の60%以上がアスペクト比8.0以上の平板状粒子によって占められ、該プラスチック材料部材が成形前に写真性に悪影響を与える物質を吸着する物質を追加添加された樹脂で製造されたものであることを特徴とする感光材料包装体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社